

ELEKTRONSPINRESONANZ UND RELAXATION IN
AMORPHEM SILIZIUM UND GERMANIUM

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

LUDWIG SCHWEITZER

aus Bad Orb/Spessart

Marburg/Lahn 1977

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

ELEKTRONSPINRESONANZ UND RELAXATION IN
AMORPHEM SILIZIUM UND GERMANIUM

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



vorgelegt von

LUDWIG SCHWEITZER
aus Bad Orb/Spessart

Marburg/Lahn 1977

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg



Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen: 23.06.1977

Tag der mündlichen Prüfung: 19.07.1977

Berichterstatter: Doz.Dr.B.Movaghar

Mitberichterstatter: Prof.Dr.S.Großmann

INHALTSVERZEICHNIS	Seite
I Einleitung	1
II Experimentelle Ergebnisse	4
III Theoretische Grundlagen	
A. Die magnetischen Wechselwirkungen	7
B. Die Spinresonanz-Absorptionslinie	9
IV Die dipolare Wechselwirkung	13
V Die Hyperfein Wechselwirkung	18
VI Die temperaturabhängige Linienbreite	24
VII Austausch und Bewegung	39
VIII Zusammenfassung	49
IX Anhang	
A. Berechnung der dipolaren Linienbreite	50
B. Berechnung der Hyperfeinlinienbreite	51
C. Die Linienbreite in verdünnten Systemen	55
D. Berechnung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1	58
E. Berechnung des "g-Faktors"	61
F. Abschätzung der nicht lokalen Spin-Orbit Wechselwirkung	64
X Literaturverzeichnis	70

Digitized by the Internet Archive
in 2026

I EINLEITUNG

In den letzten Jahren hat das Interesse an den elektronischen Eigenschaften amorpher Halbleiter sehr stark zugenommen. Dabei wurde immer wieder auf den Einfluß der aufgebrochenen kovalenten Bindungen (dangling bonds) auf den elektronischen Transport, die optischen und magnetischen Eigenschaften hingewiesen. Auch die energetischen Zustände, welche in den Bereich der im kristallinen Halbleiter verbotenen Zone fallen, wurden mit den dangling bonds in Beziehung gebracht. Da es nun sehr unterschiedliche Möglichkeiten gibt, auf welche Art und Weise die dangling bonds in der amorphen Substanz strukturell eingebaut sind, ist die Elektron-Spin-Resonanz (ESR) eine geeignete Methode, um über die Eigenschaften der lokalisierten paramagnetischen Elektronen in ihrer verschiedenen Umgebung sowie deren Wechselwirkung mit dem Gitter oder mit elektrischen und magnetischen Feldern ein genaueres Bild zu erhalten.

Die vorliegende Arbeit versucht die bisherigen experimentellen Ergebnisse zu deuten und Modelle für das System amorpher Halbleiter mit tetrahedrischer Nahordnung vorzustellen. Dabei werden auch quantitative Abschätzungen über Art und Größe der magnetischen Wechselwirkungen durchgeführt und deren Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften betrachtet.

In Kapitel II werden zunächst die experimentellen Ergebnisse zusammengefaßt und in drei Gruppen eingeteilt sowie deren Besonderheiten herausgestellt. Während im dritten Kapitel kurz die magnetischen Wechselwirkungen und der Zusammenhang zwischen experimenteller Absorptionslinie und theoretischer Be-

beschreibung vorgestellt werden, erfolgt die quantitative Berechnung der dipolaren bzw. Hyperfeinlinienbreite in IV und V. Die Erklärung der temperaturabhängigen Linienbreite und der Zusammenhang mit der Leitfähigkeit werden mit Hilfe eines Spinflip-Hop Mechanismus in Kapitel VI behandelt und die in diesem Modell gerechneten Kurven mit den experimentell gefundenen Ergebnisse verglichen. Der Einfluß von Austausch und Bewegung auf das System sowie die hieraus resultierenden Veränderungen der Linienbreite werden im Kapitel VII diskutiert. Der Anhang enthält schließlich die Skizzen einiger umfangreicher Berechnungen, deren Ergebnisse im Laufe der Arbeit benutzt wurden.

Zu Tabelle 1:

- 1) abhängig von der Substrattemperatur
- 2) abhängig vom Sauerstoffgehalt
- 3) zwei Linien bei Beleuchtung
- 4) drei Linien bei verschiedenen g-Faktoren

Ref.	Material	peak-to-peak Linienbreite (Gauss)	Temperatur (K)	g-Faktor	Spindichte $N_S \cdot \text{cm}^{-3}$
1	rf Si	4,7	77	2,0055	$2 \cdot 10^{20}$
	rf Ge	39	77	2,021	$1 \cdot 10^{20}$
	rf SiC	6	77	2,003	$3 \cdot 10^{20}$
2	ev Si	15	77	2,006	10^{17}
3	rf Ge	39	77	2,021	10^{20}
	ev Ge	83	300	2,021	10^{19}
4	ev Ge	37	77	2,022	10^{20}
		70	300		
5	ev Ge	36	77	2,023	$6 \cdot 10^{19}$
		45	250		
6	rf Ge	30,5	77	2,018	$1,6 \cdot 10^{19}$
		200	300		
7	ev Si	4,7	77	2,0055	$1,1 \cdot 10^{20}$
8	gd Si	8	4-300	2,0055	$3 \cdot 10^{16}$
9	ev Si	4,7-7 ¹⁾	100	2,0055	$7 \cdot 10^{19}$
		4,7-15 ¹⁾	300		
10	ev Ge	35-29 ²⁾	100	2,005- 2,025 ²⁾	$2 \cdot 10^{19}$
11	rf Ge	40	100	2,022	
	rf Si	7,5	100	2,0055	
12	ev Si	6	100	2,006	$3 \cdot 10^{19}$
13	gd Si	7,5 ; 20 ³⁾	300	2,005 ³⁾ 2,0065	$1,5 \cdot 10^{15}$ $3 \cdot 10^{17}$
14	gd Si	7,5 ⁴⁾	300	2,0055	
		20 5		2,01 2,003	
15	rf Si	4,7	100	2,003	$8 \cdot 10^{19}$

II EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Die experimentellen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Diese Ergebnisse lassen eine Einteilung der einzelnen Proben in drei Gruppen zu. Zur ersten Gruppe gehören Silizium- und Germaniumschichten, die entweder durch Aufdampfen oder durch rf-Sputtering hergestellt wurden. Die zweite Gruppe enthält die Proben, welche durch Glimmentladung von SiH_4 bzw. GeH_4 gewonnen und anschließend durch Bestrahlung mit Elektronen, Helium, Xenon etc, mit zusätzlichen Defekten versehen wurden. Dazu gehören jedoch auch Proben, deren Substrattemperatur während der Glimmentladung sehr niedrig gehalten wurde, sodaß auch ohne zusätzliche Bestrahlung genug Spins beobachtet werden konnten. Als dritte Gruppe soll die ebenfalls durch glow-discharge Technik hergestellten amorphen Proben betrachtet werden, die aber noch mit Phosphor oder Bor zusätzlich dotiert und damit n bzw. p-leitend wurden. Ganz streng kann allerdings die Grenze zwischen den beiden letzten Gruppen nicht mehr gezogen werden.

Die zur ersten Gruppe gehörenden Proben zeigen im Gegensatz zu den anderen eine Temperaturabhängigkeit der ESR-Linienbreite, hohe Sättigungsleistungen im temperaturabhängigen Teil und Resonanzlinien, deren Linienformfaktor größer oder gleich dem einer Lorentzkurve ist. Es wird ein Gesetz gefunden, welches die Linienbreite mit der Leitfähigkeit verknüpft /6,7/.

$$\Delta H_{pp}(T) = \Delta H_{pp}(0) + C \cdot [\sigma(T)]^n ; 0,4 \leq n \leq 1 \quad (1)$$

C ist konstant für eine spezielle Probe und der Exponent n

ändert sich mit der Temperatur. Die temperaturunabhängige Linienbreite $\Delta H_{pp}(0)$ variiert im Bereich 4-8 Gauss bei Silizium und bei Germanium zwischen 30 und 40 Gauss. Durch Beigabe von Wasserstoff bei der Herstellung von gesputtertem Germanium /6/ läßt sich die peak-to-peak Breite ΔH_{pp} vergrößern, während die Halbwertsbreite $\Delta H_{1/2}$ konstant bleibt. Der beim Aufdampfen eingebaute Sauerstoff dagegen reduziert die Linienbreite drastisch /10/. Die Absorptionslinien sind symmetrisch und stark durch Bewegung und Austausch verschmälert. Der Quotient aus Q- und X-Band Linienbreite $\Delta H^Q / \Delta H^X$ beträgt etwa 1,2 - 1,8.

Die zur zweiten Gruppe gehörenden Proben wurden aus SiH_4 bzw. GeH_4 mittels einer Glimentladung gewonnen. Bei nicht zu tiefen Substrattemperaturen liegt die Spindichte N_S unter der experimentell beobachtbaren Grenze. Daher wird durch anschließenden Beschuß mit Elektronen, Helium, Xenon oder Neutronen künstlich Defekte erzeugt, welche nun durch die große Anzahl von dangling bonds in der Spinresonanzbeobachtet werden können. Bei sehr niedriger Substrattemperatur wird die Probe sehr inhomogen und rissig, sodaß die Anzahl der paramagnetischen Elektronen auch schon ohne Bestrahlung groß genug ist und im Experiment beobachtet werden kann. Der miteingebaute Wasserstoffanteil beträgt bis zu 15 Prozent und muß bei allen Überlegungen mitberücksichtigt werden. Die Linienbreite beträgt bei dieser Gruppe 7 - 8 Gauss bei Silizium. Entsprechende Messungen an glow-discharge Germanium liegen bisher noch nicht vor. Die Linienform ist fast gaussisch und bei tiefen Temperaturen asymmetrisch /8,14/. Das Verhältnis aus $\Delta H^Q / \Delta H^X$ beträgt etwa

2 - 3. Der Anteil der magnetfeldabhängigen Linienverbreiterung ist hier also größer als bei der ersten Gruppe.

Die zur letzten Gruppe gehörenden Proben werden ebenfalls durch glow-discharge Technik hergestellt und dabei jedoch zusätzlich mit Phosphor oder Bor dotiert. Hierbei werden je nach Versuch die zur Beobachtung nötigen Spins entweder durch Bestrahlung mit Licht /13/ oder durch Bestrahlung mit Elektronen /14/ erzeugt. Je nach Lage des Fermi-niveaus, welches durch entsprechender Dotierung verändert werden kann, lassen sich mehrere Absorptionen beobachten. Die bisher experimentell gefundenen drei Linien haben einen verschiedenen g-Faktor, unterschiedliche Linienbreiten und unterschiedliches Sättigungsverhalten. Jedoch können jeweils nur zwei Linien gleichzeitig beobachtet werden, was auf die verschiedene energetische Lage der korrespondierenden Defektelektronen hinweist. Das Verhältnis von ΔH^Q zu ΔH^X liegt wiederum zwischen 2 und 3.

Allen Proben gemeinsam ist die Beobachtung, daß sich keine eindeutige Beziehung der Linienbreite mit der Spindichte finden läßt. Vielmehr widersprechen sich die einzelnen Zahlen oft. Daraus schließen wir, daß die dipolare Wechselwirkung, abgesehen von einzelnen Clustern, keine größere Rolle spielen kann. Auf diese Aussagen wird im einzelnen noch genauer eingegangen.

III THEORETISCHE GRUNDLAGEN

A. Die magnetischen Wechselwirkungen

Der Hamiltonoperator für ein System wechselwirkender Spins läßt sich als eine Summe mit mehreren Beiträgen schreiben /34/.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{dp} + \mathcal{H}_{hyp} + \mathcal{H}_{dia} + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_{NZ} + \mathcal{H}_{N-dia} + \mathcal{H}_{N-dip} \quad (2)$$

Da wir uns in dieser Arbeit nur auf die elektronischen Eigenschaften amorpher Halbleiter beschränken wollen, lassen wir die Beiträge der Kern-Quadrupolwechselwirkung $\mathcal{H}_Q$, der Kern Zeemann Effekt $\mathcal{H}_{NZ}$, der diamagnetische Kernanteil $\mathcal{H}_{N-dia}$ sowie die Kern-Dipol-Dipol Wechselwirkung weg. Die verbleibenden Terme sollen nur kurz diskutiert und hinsichtlich ihres Einflusses auf die uns interessierenden Probleme untersucht werden.

Der Beitrag $\mathcal{H}_0$ beschreibt die kinetische und potentielle Energie des Systems, sowie die Elektron-Elektron Coulombwechselwirkung, welche zu dem kugelsymmetrischen Potential $V_0(\vec{r}_i)$ hinzutritt, wenn sich mehrere Elektronen außerhalb geschlossener Schalen befinden.

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \sum_i e V_0(\vec{r}_i) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3)$$

Die Spin-Orbit Wechselwirkung $\mathcal{H}_{so}$, welche wohl die wichtigste magnetische Wechselwirkung in unserem System darstellt und die später noch im Einzelnen zu behandeln ist, läßt sich schreiben als

$$\mathcal{H}_{so} = \sum_i \frac{1}{2mc} \vec{\mu}_i \cdot \nabla V(\vec{r}_i) \times \vec{p}_i + \sum_i \frac{ie\hbar}{4m^2c^2} \nabla V(\vec{r}_i) \cdot \vec{p}_i \quad (4)$$

Der erste Summand ist bis auf den Faktor 1/2 analog zu dem klassischen Fall eines in einem elektrischen Feld bewegten magnetischen Dipols. Der zweite Term kann klassisch nicht gedeutet werden. Als weitere Beiträge müssen noch der Zeemann Term

$$\mathcal{H}_Z = - \sum_i (\vec{\mu}_{s_i} + \vec{\mu}_{L_i}) \cdot \vec{H} \quad (5)$$

die dipolare Wechselwirkung

$$\mathcal{H}_{dip} = \sum_{i < j} \left(\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right) \quad (6)$$

und die Hyperfeinwechselwirkung mit dem Fermi-Kontaktterm berücksichtigt werden.

$$\mathcal{H}_{hyp} = \sum_{i,N} \left(\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_N}{r_{iN}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{iN})(\vec{\mu}_N \cdot \vec{r}_{iN})}{r_{iN}^5} - \frac{8}{3} \pi \vec{\mu}_{s_i} \cdot \vec{\mu}_N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_N) \right) \quad (7)$$

Hierbei wurde die Wechselwirkung des Kernmoments mit dem Bahnmoment des Elektrons weggelassen.

Der verbleibende elektronische diamagnetische Term ist quadratisch in H und wird in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

$$\mathcal{H}_{dia} = \sum_i \frac{e^2}{8mc^2} (x_i^2 + y_i^2) \cdot H^2 \quad (8)$$

B. Die Spinresonanz Absorptionslinie

Aus den Bloch Gleichungen /24/ läßt sich ableiten, daß die zeitabhängige Komponente der Magnetisierung $M_\mu(t)$ dem Mikrowellenfeld H_1 proportional ist.

$$M_\mu(t) = (\chi_1 \cos \omega t + \chi_2 \sin \omega t) \cdot H_1 \quad (9)$$

χ_1 und χ_2 sind Real- und Imaginärteil der dynamischen magnetischen Suszeptibilität $\chi(\omega)$.

$$\chi(\omega) = \chi_1(\omega) - i \chi_2(\omega) \quad (10)$$

$$\chi_1(\omega) = \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (11)$$

$$\chi_2(\omega) = \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (12)$$

$$\gamma = \frac{g \mu_B}{\hbar}$$

Hierbei ist T_2 die transversale Relaxationszeit, T_1 die longitudinale Relaxationszeit und χ_0 die statische magnetische Suszeptibilität. Für kleine Mikrowellenleistungen ist

$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, sodaß sich für $\chi_2(\omega)$ schreiben läßt:

$$\chi_2(\omega) = \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \quad (13)$$

Dies ist eine Lorentzlinie mit Halbwertsbreite $\delta = \frac{1}{T_2}$.

Die experimentell gemessene absorbierte Mikrowellenleistung P ist proportional zu $\chi_2(\omega)$.

$$P = \frac{1}{2} \omega H_1^2 \chi_2(\omega) V \quad (14)$$

Hierbei bedeutet V das Volumen des Hohlraumresonators. In dieser Gleichung werden makroskopisch meßbare Größen mit quantenmechanischen mikroskopischen Größen, wie z.B. die Übergangswahrscheinlichkeit verknüpft. Daher wird es im weiteren unsere Aufgabe sein $\chi_2(\omega)$ im jeweiligen mikroskopischen Bild zu berechnen und mit dem Experiment zu vergleichen. Bevor wir aber damit beginnen muß noch auf ein paar Schwierigkeiten hingewiesen werden, die daraus resultieren, daß man es nicht nur mit einem einzigen ESR-Übergang zu tun hat. Dies deutet sich schon dann an, wenn man statt der soeben berechneten Lorentzkurve experimentell eine Gausskurve oder gar etwas dazwischen findet. Hier nun hat man es mit einer inhomogen verbreiterten Resonanzkurve zu tun, welche sich ganz allgemein als eine Faltung zweier Funktionen $f_1(\omega' - \omega_0)$ und $f_2(\omega - \omega')$ schreiben läßt. Ein einfaches Beispiel stellt die Faltung einer Gausslinie $g(\omega_i - \omega_0)$ mit einer Lorentzlinie $l(\omega - \omega_i)$ dar, womit sich der Fall von lebensdauerverbreiterten Resonanzlinien mit statisch um ω_0 verteilten Resonanzfrequenzen ω_i beschreiben läßt.

$$L(\omega - \omega_0) = \int_{-\infty}^{\infty} l(\omega - \omega_i) g(\omega_i - \omega_0) d\omega_i \quad (15)$$

Hierbei ist es möglich den Linienformfaktor 1 zwischen $1,01$ (Gauss) und $3,67$ (Lorentz) zu variieren.

$$l = \frac{J}{\Delta H_{pp}^2 \cdot y_m} \quad (16)$$

$\int$ ist das Integral über die Absorptionskurve, ΔH_{pp} die peak-to-peak Linienbreite und y'_m ist der Ordinatenabschnitt der abgeleiteten Absorptionskurve im Maximum.

Für den temperaturunabhängigen Teil der Linienbreite in amorphem Silizium und Germanium kann die Absorptionslinie dargestellt werden als eine Faltung zwischen einer individuellen Lorentzlinie $l(\omega - \omega_i)$, deren Ursache verdünnte dipolare oder hyperfein Wechselwirkung sein kann, mit einer Gaußskurve $g(\omega_i - \omega_0)$, welche die Verteilung der g-Faktoren beschreibt.

$$L(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\pi \sqrt{12} \Delta \omega_g} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta \omega_i}{(\omega - \omega_i)^2 + (\Delta \omega_i)^2} \cdot e^{-\left(\frac{\omega_i - \omega_0}{2 \Delta \omega_g}\right)^2} d\omega_i \quad (17)$$

Das Zustandekommen einer Lorentzlinie und die Abschätzung der resultierenden Linienbreite wird in den Kapiteln IV und V Dipolare- und Hyperfeinwechselwirkung beschrieben.

Der experimentell gefundene Zusammenhang zwischen dem Linienformfaktor l und der peak-to-peak Breite läßt sich in diesem einfachen Bild wie folgt erklären /7/.

Die temperaturunabhängige Linienbreite $\Delta H_{pp}(0)$ ist die peak-to-peak Linienbreite des Faltungsintegrals $L(\omega - \omega_0)$.

Beim Vergrößern von $\Delta \omega_g$ vergrößert sich ebenfalls auch ΔH_{pp} während der Linienformfaktor l kleiner wird. Die g-Faktorverteilung erhält ein größeres Gewicht im Faltungsintegral, der Linienformfaktor nähert sich dem Wert einer Gaußskurve.

Physikalisch läßt sich dies verstehen, wenn man davon ausgeht, daß die Linienbreite und Linienform durch in Defekten lokalisierte Elektronen verursacht wird. Je nach Größe und Struktur des Defektes ändert sich die Wellenfunktion und damit auch die

Spin-Orbit Wechselwirkung, sodaß sich ein anderer g-Faktor ergibt. Der Übergang vom aufgedampften zum Elektronen bestrahlten glow-discharge Silizium bedeutet also ein Übergang zu Defekten mit größerer Variation der g-Faktoren und damit einer Verbreiterung der g-Faktorverteilung $g(\omega_i; -\omega_0)$. Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß die Wellenfunktionen der Elektronen im aufgedampften Silizium weniger stark lokalisiert sind, d.h. die Spin-Orbit Wechselwirkung des lokalisierten Elektrons mit mehreren Atomen mittelt die einzelnen Beiträge, sodaß die resultierende g-Faktorverteilung schmaler als die im glow-discharge Silizium ist. Der Vergleich von X und Q-Band Messungen, sowie der Unterschied des g-Faktor Anteils bei Germanium und Silizium, unterstreichen in eindrucksvoller Weise dieses Bild.

IV. DER BEITRAG ZUR LINIENBREITE DURCH DIPOLARE WECHSEL- WIRKUNG.

Der Hamiltonoperator eines Systems von gleichartigen, wechselwirkenden Spins unter dem Einfluß eines starken äußeren Feldes

H_0 ist gegeben durch

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_1 \quad (18)$$

wobei

$$\mathcal{H}_z = \sum_i -g\mu_B \vec{H}_0 \cdot \vec{S}_i \quad (19)$$

mit den Energiewerten

$$E_z^M = -g\mu_B \vec{H}_0 \cdot \vec{M} \quad (20)$$

M ist ein Eigenwert zu $S_z = \sum_i S_{z_i}$

Der Störoperator H_1 , welcher für die Linienverbreiterung verantwortlich ist, sei hier die dipolare Wechselwirkung

$$\mathcal{H}_{dip} = \frac{g^2 \mu_B^2}{r_{ij}^3} \sum_{i < j} \left(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3 \frac{(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right) \quad (21)$$

Wir wollen uns zunächst auf zwei Spins beschränken und den Ausdruck in Polarkoordinaten umschreiben. Benutzt man noch die Operatoren $S_+ = S_x + iS_y$ sowie $S_- = S_x - iS_y$ so erhält man für $\mathcal{H}_{dip}$:

$$\mathcal{H}_{dip} = \frac{g^2 \mu_B^2}{r_{ij}^3} (A + B + C + D + E + F) \quad (22)$$

mit:

$$A = S_{z_1} S_{z_2} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (23)$$

$$B = \frac{1}{2} (S_{z_1} S_{z_2} - f_1 f_2) (1 - 3 \cos^2 \theta) = \frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \theta) (S_{+1} S_{-2} + S_{-1} S_{+2})$$

$$C = -\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} (S_{z_1} S_{+2} + S_{z_2} S_{+1}) \quad (25)$$

$$D = C^* = -\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi} (S_{z_1} S_{-2} + S_{z_2} S_{-1}) \quad (26)$$

$$E = -\frac{4}{3} \sin^2 \theta e^{-2i\phi} S_{+1} S_{+2} \quad (27)$$

$$F = E^* = -\frac{4}{3} \sin^2 \theta e^{2i\phi} S_{-1} S_{-2} \quad (28)$$

Da wir ja die Änderung des Energieniveaus als Folge der dipolaren Störung $\mathcal{H}_{\text{dip}}$ betrachten wollen, haben wir diese Zerlegung in die Operatoren A bis F vorgenommen, um nun die einzelnen Beiträge gesondert zu untersuchen. Die einzelnen Operatoren wirken auf die Zustände des ungestörten Problems, welche charakterisiert seien durch $S_{z_1} = m_1$ und $S_{z_2} = m_2$ und auf folgende Weise verändert werden.

	Δm_1	Δm_2	$\Delta (m_1 + m_2)$
A	0	0	0
B	± 1	∓ 1	0
C	0 1	1 0	1
D	0 -1	-1 0	-1
E	1	1	2
F	-1	-1	-2

Da Term $\mathcal{A}$ und $\mathcal{B}$ keine Änderung von $M = \sum_{i=1}^N m_i$ ergeben, tragen nur diese in erster Ordnung Störungstheorie zu der Aufspaltung der Energieniveaus E_z^0 bei. $\mathcal{A}$ ist in der Form gleich dem klassischen Fall zweier wechselwirkender magnetischer Dipole. $\mathcal{B}$ beschreibt den gleichzeitigen Spinflip zweier Spins mit verschiedenen Vorzeichen. Die Terme $\mathcal{C}$ bis $\mathcal{F}$ führen zu einer schwachen Beimischung von $|M-1\rangle$ bzw. $|M-2\rangle$ Zustände zu der ungestörten Energie, sodaß es noch zu Resonanzen an $\omega=0$ und $\omega=2\omega_0$ kommt, welche jedoch meist zu schwach sind, als daß sie experimentell zu beobachten wären. Somit verbleibt als Störhamiltonoperator für mehrere Spins

$$\mathcal{H}'_1 = \mathcal{H}'_{dip} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{g_i^2 \mu_B^2}{r^3} (3 S_{zi} S_{zj} - \mathcal{J}_i \mathcal{J}_j) (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) \quad (29)$$

$\mathcal{H}'_1$ kommutiert nun auch mit $\mathcal{H}_2$. Diese Eigenschaft wird benutzt um das zweite bzw. vierte Moment der resultierenden Absorptionskurve zu berechnen. Dies ist im Anhang A durchgeführt und ergibt für ein Pulver von random orientierten Kristalliten mit kubischem Gitter:

$$M_2 = 5,1 \frac{\mu_B^2}{d^3} g^2 S(S+1) \frac{1}{d^6} \quad (30)$$

wobei d die Gitterkonstante ist. Dieses inhomogene System liefert eine Gausslinie $g(\omega)$ mit zweitem Moment $M_2 = \Delta^2$ und Halbwertsbreite $\mathcal{J}$:

$$g(\omega) = \frac{1}{\Delta \sqrt{2\pi}} e^{-\left(\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2 \Delta^2}\right)} \quad (31)$$

$$\mathcal{J}_G = 1,18 \cdot \Delta = 1,18 \cdot \sqrt{M_2} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_G &= 1,18 \cdot \sqrt{5,1(S+1)S} \cdot \frac{\mu_0}{h} \cdot \cancel{\mu_B^2} g^2 \frac{1}{d^3} \\ &= 1,203 \cdot 10^{-19} \cdot \frac{1}{d^3} \cdot \frac{m^3}{S} \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_G &= 43,2 \text{ Gauss} \quad (d = 10 \text{ \AA}) ; & 10 \text{ \AA} &\hat{=} 10^{21} \text{ Spins/cm}^3 \\ &= 0,346 \text{ Gauss} \quad (d = 50 \text{ \AA}) ; & 50 \text{ \AA} &\hat{=} 8 \cdot 10^{18} \text{ Spins/cm}^3 \end{aligned}$$

Diese Betrachtungsweise ist aber nur dann zulässig, wenn fast alle Gitterpunkte mit Spins besetzt sind. Ist dies nicht der Fall, so ist diese Methode nicht mehr anwendbar, da dann die resultierende Absorptionslinie eine Lorentzform hat. Für verdünnte Spinsysteme mit $\nu = N_s d^3 < 0,01$ wird die Halbwertsbreite beschrieben durch die statistische Theorie (Anhang C):

$$\mathcal{J}_L = \frac{2\pi^2}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{\cancel{\mu_B^2} g^2 \cancel{\mu_0}}{h} \cdot N_s \quad (34)$$

Die experimentellen Spindichten liegen maximal bei etwa 10^{20} cm^{-3} woraus für $\nu = 0,0013$ folgt. Wir haben also immer ein verdünntes Spinsystem. Die Halbwertsbreite für $N_s = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ist:

$$\mathcal{J}_L = 1,98 \cdot 10^{-19} \cdot N_s \cdot \frac{m^3}{S} \quad (35)$$

$$\mathcal{J}_L = 7,1 \text{ Gauss} \quad (N_s = 10^{20} \text{ cm}^{-3})$$

$$\mathcal{J}_L = 0,71 \text{ Gauss} \quad (N_s = 10^{19} \text{ cm}^{-3}) \rightarrow \Delta H_{\text{FF}} = 0,82 \text{ Gauss}$$

Die Linienbreite hängt also linear von der Spindichte ab. Hierzu muß allerdings noch bemerkt werden, daß eine analytische Lorentzkurve nur dadurch zustande kommt, wenn man die unphysikalische Annahme macht, daß der Abstand der Spins beliebig nahe gegen Null gehen kann. Führt man einen Ausschlußradius ein, so erhält man eine Lorentzkurve mit abgeschnittenen Flanken, welche aber immer noch recht gut die experimentellen Ergebnisse beschreibt, da die überwiegende Fläche unter der Kurve richtig berücksichtigt wurde. Die Abschätzung der Halbwertsbreiten zeigt in beiden Fällen sehr deutlich, daß die Linienbreite stark von der Spindichte abhängt, was allerdings experimentell nicht beobachtet wird /7,6,8/. Stattdessen vergrößert sich die peak-to-peak Breite auf etwa 8 Gauss bei einer glow discharge Siliziumprobe von Title /8/ mit einer Spindichte N_S von nur 10^{16} cm^{-3} . Dieses Verhalten kann nicht durch die dipolare Wechselwirkung erklärt werden, es sei denn man macht die Annahme, daß sich alle Spins in einem sehr kleinen Volumen befinden (Spincluster). Jedoch läßt sich diese Annahme nicht immer rechtfertigen.

Eine weitere Möglichkeit, welche die dipolare Wechselwirkung als Ursache der Linienbreite stützen könnte, wäre der Einfluß der Austauschwechselwirkung J welche zu einer Austauschverschmälerung (exchange narrowing) der Linienbreite führt. Mit Verkleinerung der Spindichte wird durch die Vergrößerung der Spinabstände auch der Austausch schwächer und somit die Linie wieder breiter. Allerdings muß man noch weiter annehmen, daß sich dabei die dipolare Wechselwirkung nicht

wesentlich ändert. Eine weitere experimentelle Tatsache aber läßt sich auf gar keinen Fall verstehen. Das Verhältnis der peak-to-peak Linienbreiten von Germanium und Silizium ist bei gleicher Spindichte etwa 7. Somit kann die dipolare Wechselwirkung höchstens einen sehr kleinen Beitrag zur Gesamtlinienbreite ausmachen.

V. HYPERFEIN WECHSELWIRKUNG

Die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment lokalisierter Elektronen und den magnetischen Kernmomenten (Si^{29} , Ge^{73}) läßt sich durch folgenden Hamiltonoperator $\mathcal{H}_{\text{hyp}}$ beschreiben:

$$\mathcal{H}_{\text{hyp}} = \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_c \quad (36)$$

Mit dem dipolaren Anteil $\mathcal{H}_d$

$$\mathcal{H}_d = \sum_{i,N} \left(\frac{\vec{\mu}_{s_i} \vec{\mu}_N}{r_{iN}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_{s_i} \vec{r}_{iN})(\vec{\mu}_N \vec{r}_{iN})}{r_{iN}^5} \right) \quad (37)$$

und dem Fermi Kontaktterm $\mathcal{H}_c$

$$\mathcal{H}_c = - \sum_{i,N} \frac{8}{3} \pi \vec{\mu}_{s_i} \vec{\mu}_N \delta(\vec{r}_{iN}) = - \sum_{i,N} \frac{16}{3} \pi g g_k \mu_B \mu_k S_i F_N \delta(\vec{r}_{iN}) \quad (38)$$

Die Wechselwirkungen der magnetischen Momente der Elektronen sowie der Kerne mit dem äußeren Feld H_0 wurden nicht berücksichtigt. Für eine Wellenfunktion mit s-Charakter gibt der dipolare Anteil der Hyperfeinwechselwirkung $\mathcal{H}_d$ wegen der Symmetrie keinen Beitrag zur Energie. Dies sieht man deutlicher nach der Transformation in Polarkoordinaten, wonach wir in

Analogie zur dipolaren Spin-Spin Wechselwirkung schreiben können

$$\mathcal{H}'_d = \frac{1}{2} \sum_{i,N} \frac{g_i g_N \mu_B \mu_N}{r^3} (3 S_{z_i} I_{z_N} - \vec{S}_i \cdot \vec{I}_N) (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (39)$$

Mittelt man nämlich über alle möglichen θ so verschwindet $\mathcal{H}'_d$.

$$\int_{-1}^1 (1 - 3 \cos^2 \theta) d \cos \theta = 0. \quad (40)$$

Bei p-Funktionen dagegen bringt der Kontaktterm $\mathcal{H}_c$ keinen Beitrag, da keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern vorhanden ist. Hat die Wellenfunktion sp-Charakter, so dominiert immer der Beitrag von $\mathcal{H}_c$. Die Energieniveaus für s-Funktionen sind

$$E = \frac{16}{3} \pi \mu_B \mu_N g g_K m_s |\psi(0)|^2 m_K \quad (41)$$

wobei m_s und m_K die magnetischen Quantenzahlen von Elektronen bzw. des Kernes sind. Durch ein elektromagnetisches Wechselfeld H_1 werden Übergänge induziert mit $\Delta m_s = \pm 1$ und $\Delta m_K = 0$.

$$E = h\nu = \frac{16}{3} \pi \mu_B \mu_N g g_K |\psi(0)|^2 m_K \quad (42)$$

Für m_K existieren $2J+1$ verschiedene Werte, sodaß es auch $2J+1$ Resonanzübergänge gibt. Außerdem kann ja im Falle des amorphen Silizium bzw. Germanium ein Elektron mit mehreren Kernspins wechselwirken, sodaß die Gesamtenergie als Summe aller Beiträge geschrieben werden kann.

$$E = \frac{16}{3} \pi \mu_B \mu_N g g_K \sum_l |\psi(\vec{r}_l)|^2 \cdot m_l \quad (43)$$

Da jedoch die random verteilten Kerne verschiedene magnetische Quantenzahlen haben, resultiert im Mittel keine Energieverschiebung, weil das Elektron sowohl mit den $+m_j$, als auch mit den $-m_j$ Kernen wechselwirken kann. Das von Ort zu Ort variierende Magnetfeld führt aber zu einer inhomogenen Linienverbreiterung. Zur Berechnung der Linienbreite benutzen wir wieder das zweite Moment M_2 der Absorptionskurve für den Fall einer Gausslinie.

$$M_2 = - \frac{\text{tr} \{ [\mathcal{H}_c, S_x]^2 \}}{\text{tr} \{ S_x^2 \}} \quad (44)$$

Wie im Anhang gezeigt, liefert die Hyperfeine-Kontaktwechselwirkung:

$$\mathcal{H}_c = \frac{16}{3} \pi g g_k \mu_0 / \mu_k \sum_{i,j} S_{z_i} I_{z_j} |\psi(\vec{r}_j)|^2 \quad (45)$$

ein zweites Moment:

$$M_2 = \left(\frac{16}{3} \pi \right)^2 g^2 g_k^2 \mu_0^2 / \mu_k^2 \sum_j \sum_{-3}^3 (m_j^2)_j (|\psi(\vec{r}_j)|^2)^2 \quad (46)$$

Da es sich sowohl bei Silizium als auch bei Germanium nur um ein Isotop mit Kernspin handelt, setzen wir an Stelle von $\sum_j (m_j^2)_j$ für alle Ge^{73} bzw. Si^{29} ein mittleres $\overline{m_{j_0}^2}$ bzw. $\overline{m_{j_1}^2}$ wonach sich das zweite Moment vereinfacht zu:

$$M_2 = \left(\frac{16}{3} \pi \right)^2 g^2 g_k^2 \mu_0^2 / \mu_k^2 \overline{m^2} \sum_j (|\psi(r_j)|^2)^2 \quad (47)$$

Bis hierher konnte alles ohne eine spezielle Annahme abgeleitet

werden. Nun allerdings muß eine Aussage über die Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_j)$ bzw. über $|\psi(\vec{r}_j)|^2$ erfolgen. Wir machen einen LCAO Ansatz für die Wellenfunktion des lokalisierten Elektrons:

$$\psi(\vec{r}_j) = \sum_i a_i \varphi(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (48)$$

wobei die $\varphi_i = \sum_k b_k \chi_k$ orthonormale Atomfunktionen sind.

$$\begin{aligned} \sum_j |\psi(\vec{r}_j)|^4 &= \sum_j \left| \sum_i a_i \varphi(\vec{r}_j - \vec{r}_i) \right|^4 \\ &= \sum_j \left| \sum_i \left(\frac{\alpha^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\alpha r_i} \varphi(\vec{r}_j - \vec{r}_i) \right|^4 \end{aligned} \quad (49)$$

Für die Hyperfein -Kontaktwechselwirkung ist nur die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am j-ten Kern von Bedeutung. Wir setzen daher statt $\varphi(\vec{r}_j - \vec{r}_i) = \varphi(\vec{r}_j - \vec{r}_i)|_{i=j} = \varphi(0) \delta_{ij}$ (kein Überlapp !).

$$\begin{aligned} \sum_j |\psi(\vec{r}_j)|^4 &= \sum_j \left(\frac{\alpha^3}{\pi} \right)^2 e^{-4\alpha r_j} |\varphi(0)|^4 \\ &= \sum_j \left(\frac{\alpha^3}{\pi} \right)^2 e^{-4\alpha r_j} \zeta^2 ; \quad \zeta = \frac{|\varphi(\vec{r}_j)|^2}{|\varphi(r)|^2_{\text{average}}} \end{aligned} \quad (50)$$

wobei ζ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kern bedeutet. Wir benutzen die für kristallines Si und Ge experimentell gefundenen Werte von 179 bzw. 1700. /37/.

In einem kubischen Gitter läßt sich die Summe durch ein Integral approximieren. V sei das Volumen eines Gitterpunktes und f der Bruchteil der mit Kernspin besetzten Punkte.

$$\begin{aligned}
 \sum_j |\psi(\vec{r}_j)|^4 &= f \cdot \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^2 \ell^2 \frac{4\pi}{V} \int_0^\infty e^{-4\alpha r} r^2 dr \\
 &= f \cdot \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^2 \frac{4\pi}{V} \frac{2}{(4\alpha)^3} \ell^2 \\
 &= f \cdot \frac{\alpha^3}{a^3 \pi} \cdot \ell^2 \quad ; \quad \text{mit } V = \frac{a^3}{8}
 \end{aligned} \tag{51}$$

Wobei a die Gitterkonstante bedeutet.

Somit erhalten wir für die Halbwertsbreite δ im Falle einer Gausslinie:

$$\begin{aligned}
 \delta_G &= 1,18 \cdot \sqrt{M_2} \\
 &= 1,18 \cdot \frac{16}{3} \frac{\pi}{h} g g_K / \mu_B \mu_K \frac{1}{m^2}^{1/2} f^{1/2} \left(\frac{\alpha^3}{a^3 \pi}\right)^{1/2} \ell
 \end{aligned} \tag{52}$$

$$\begin{aligned}
 \delta_G(\text{Si}) &= 1,34 \cdot 10^5 \ell_{\text{Si}} \text{ s}^{-1} \\
 &= 2,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \hat{=} 8,6 \text{ Gauss } (\alpha^{-1} = 5 \text{ \AA}) \\
 &\hat{=} 5,2 \text{ Gauss } (\alpha^{-1} = 7 \text{ \AA})
 \end{aligned} \tag{53}$$

$$\begin{aligned}
 \delta_G(\text{Ge}) &= 9,94 \cdot 10^4 \ell_{\text{Ge}} \text{ s}^{-1} \\
 &= 1,69 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \hat{=} 60,8 \text{ Gauss } (\alpha^{-1} = 7 \text{ \AA}) \\
 &\hat{=} 35,6 \text{ Gauss } (\alpha^{-1} = 10 \text{ \AA})
 \end{aligned} \tag{54}$$

Die Verbreiterung der Resonanzlinie durch die Hyperfein-Kontaktwechselwirkung mit den Si^{29} bzw. Ge^{73} Atomen liefert sehr große Linienbreiten. Bei der Abschätzung von $|\psi(0)|^2$ lag wohl die größte Unsicherheit, da hier die kristallinen Werte für ζ benutzt wurden. Exakte Ergebnisse für ζ und damit näherungsweise für $|\psi(0)|^2$ könnten aus Kernspin-Gitter-Relaxationsmessungen gewonnen werden, da dort die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernspin bestimmt werden kann. Mit diesen Daten ließen sich dann auch in Kombination mit dem Hyperfein-Anteil der ESR-Linienbreite Aussagen über α machen. Leider sind uns bisher keine NMR-Experimente an amorphem Silizium oder Germanium bekannt.

Da die oben benutzte Formel für die Halbwertsbreite nur im Fall einer Gausslinie gültig ist, wurde der Quotient aus dem vierten und dem Quadrat des zweiten Moments berechnet (Anhang B). Dieser Quotient muß für eine Gausskurve etwa 3 sein. Wir finden jedoch $\frac{M_4}{M_2^2} > 3$ für sehr lokalisierte Wellenfunktionen ($\alpha^{-1} < 1\text{\AA}$) oder für $f < 0,01$, was bedeutet, daß der Bruchteil der mit Kernspins besetzten Gitterplätze geringer als der natürliche Isotopengehalt ist. Dies läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß sich die Wellenfunktion auch über Voids und Leerstellen erstreckt, wo also überhaupt kein Atom und daher auch kein Kernspin vorhanden ist. Somit erwarten wir eine Lorentzkurve, da wir es nun mit einem verdünnten Hyperfein-System zu tun haben. Die Halbwertsbreite δ_L berechnet sich in diesem Fall aus

$$\delta_L = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \cdot M_2^{1/2} \left(\frac{M_2^2}{M_4} \right)^{1/2} \quad (55)$$

Mit einem Bruchteil $f = 0,01$ Kernspin/Gitterplatz wird

$$\frac{M_4}{M_2} = 7,9 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{M_2}{M_4} \right)^{1/2} = 0,355 \quad (56)$$

die Halbwertsbreite in Silizium :

$$\begin{aligned} \int_L (S_i) &= 0,32 \cdot M_2^{1/2} & (57) \\ &= 0,27 \cdot \int_G (S_i) \\ &= 2,3 \text{ Gauss} \end{aligned}$$

Dieser Wert liegt sehr gut im Bereich der experimentellen Ergebnisse für Silizium. Somit ist auch das Problem der Lorentz-Linienform im Falle eines verdünnten Systems leicht zu verstehen.

VI DIE TEMPERATURABHÄNGIGE LINIENBREITE

Die Verbreiterung der Absorptionslinie mit der Temperatur läßt sich durch Lebensdauererbreiterung der Spinzustände erklären. Infolge der Spin-Gitter-Relaxation verbleibt ein Spin nur sehr kurze Zeit im angeregten Zustand, sodaß es durch die Energie-Zeit-Unschärfe zu einer Verbreiterung des Zeemanniveaus kommt. Die Absorptionslinie wird verbreitert. Um diese Vorstellungen auch quantitativ beschreiben zu können, muß die Spin-Gitter-Relaxation, also der Spinflip unter Abgabe der Energie $E = \frac{1}{2} g \mu_B H_0$ an das Gitter, und deren Temperaturabhängigkeit näher untersucht werden. Dazu schlagen wir folgendes Modell

vor /16/:

Innerhalb des Pseudogaps befinden sich paramagnetische Elektronen mit Energie E_i in der Nähe des Ferminiveaus E_F . Die Wellenfunktionen ψ_i dieser lokalisierten Elektronen müssen nicht einfache dangling-bond Wellenfunktionen ($s-p^3$ -Hybride), sondern können komplizierte Linearkombinationen von Atomfunktionen sein. Der Spin am Orte i steht unter dem Einfluß des lokalen Magnetfelds H_i , welches als Summe verschiedener Beiträge geschrieben werden kann. Für unser System soll das interne Gesamtfeld eine Überlagerung von dipolaren, Hyperfein-, Austausch-, Spin-Orbit-Feldern und dem von außen angelegten statischen Feld H_0 sein.

Die μ -te Komponente H_i^μ ist somit gegeben durch

$$H_i^\mu = (H_{dip})_i^\mu + (H_{hyp})_i^\mu + (H_{exch})_i^\mu + \left(\frac{\vec{\nabla} V(\vec{r})}{2mc} \times \vec{p} \right)_i^\mu + H_0^\mu \quad (58)$$

$V(\vec{r})$ ist das gesamte Coulombpotential.

Für Temperaturen $T \neq 0$ ist das innere Feld H_i^μ zeitabhängig.

Durch die Bewegung der Gitteratome entsteht eine Modulation des inneren Magnetfeldes, welches zur Spin-Gitter-Relaxation führt. Diese T_1 -Prozesse sind in der Literatur hinreichend untersucht /17,18,19/ und experimentell auch bestätigt /20/. Ihre Temperaturabhängigkeit ändert sich mit der Anzahl der im Prozeß enthaltenen Phononen. Allerdings sind die resultierenden T_1 -Relaxationszeiten zu lang, um die bei amorphen Silizium und Germanium gefundene Abhängigkeit mit diesem Mechanismus zu beschreiben. Bei höheren Temperaturen jedoch können die lokalisierten Spin - Elektronen durch phononenaktivierte Tunnelpro-

zesse ihren Ort wechseln. Diese Hoppingprozesse modulieren nun wiederum das von einem Spin "gesehene" innere Magnetfeld. Somit geben diese Fluktuationen einen neuen Beitrag zur Spin-Gitter-Relaxation, welcher nun im einzelnen untersucht werden soll. Dabei wollen wir zunächst den Einfluß des Austauschfeldes H_{exch} vernachlässigen, da es in erster Ordnung keinen Beitrag zur Relaxation liefert. An dieser Stelle müssen wir erst noch zwei unterschiedliche Einflüsse der Spin-Orbit Wechselwirkung betrachten. Einmal liefert der kombinierte Effekt von $\mathcal{H}_{\text{so}} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ und der orbitalen Zeeman Wechselwirkung $\mathcal{H}_{\text{oz}} = \mu_B \vec{H} \cdot \vec{L}$ in zweiter Ordnung Störungstheorie einen effektiven Hamiltonoperator $\mathcal{H}_{\text{eff}} = \mu_B \vec{H} \cdot \hat{g} \cdot \vec{S}$ (Anhang E). Durch die Modulation der lokalen g-Tensoren erhält man also einen Beitrag zu den fluktuierenden inneren Feldern. Zum Anderen tritt zu diesem "lokalen Spin-Orbit Effekt" noch ein nichtlokaler Anteil. Nichtlokal heißt hier, daß Matrixelemente der Form $\frac{\langle i | \mathcal{H}_{\text{so}} | v \rangle}{E_i - E_v}$ nicht vernachlässigt werden dürfen. Mit v sind die angeregten Zustände bezeichnet. Diese Mechanismen lassen sich am besten vorstellen, wenn man einen ein-Phonon induzierten Spin-Flip Orbach-Resonanzprozeß /21/ von $i \rightarrow j$ betrachtet. Die Übergangswahrscheinlichkeit $W_{i \rightarrow j}$ ist dann

$$\begin{aligned}
 W_{i \rightarrow j} &= \langle j \downarrow, n_1 | \mathcal{H}_e | j \uparrow, n_1 \rangle \frac{1}{E_{i \uparrow}^{n_1} - E_{j \uparrow}^{n_1}} \langle j \uparrow, n_1 | \mathcal{H}_{\text{ep}} | i \uparrow, n_0 \rangle \\
 &+ \langle j \downarrow, n_1 | \mathcal{H}_{\text{ep}} | i \downarrow, n_0 \rangle \frac{1}{E_{i \uparrow}^{n_1} - E_{i \downarrow}^{n_0}} \langle i \downarrow, n_0 | \mathcal{H}_e | i \uparrow, n_0 \rangle \quad (59) \\
 &+ \sum_v W_{i \uparrow \rightarrow v \uparrow \rightarrow j \downarrow} + \sum_v W_{i \uparrow \rightarrow v \downarrow \rightarrow j \downarrow}
 \end{aligned}$$

wobei $W_{i\uparrow \rightarrow v\uparrow \rightarrow j\downarrow}$ gegen ist durch

$$W_{i\uparrow \rightarrow v\uparrow \rightarrow j\downarrow} = \langle i\downarrow, n_i | \mathcal{H}_{so} | v\uparrow, n_i \rangle \frac{1}{E_{i\uparrow}^{n_i} - E_{v\uparrow}^{n_i}} \langle v\uparrow, n_i | \mathcal{H}_{ep} | i\uparrow, n_i \rangle \quad (60)$$

$|i, n\rangle$ bezeichnen die Elektronen- und Phononenbesetzungszahlen.

$\mathcal{H}_e$ ist gegeben durch

$$\mathcal{H}_e = \sum_{i, \mu} \mu_B \cdot H_i^{\mu} S_i^{\mu} \quad (61)$$

H_i^{μ} beinhaltet nun den g-Tensor und ist wiederum die Summe der einzelnen Felder

$$H_i^{\mu} = (H_{dip})_i^{\mu} + (H_{hyp})_i^{\mu} + \sum_{\mu'} g_i^{\mu\mu'} H_0^{\mu'} \quad (62)$$

Die Beiträge zur Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 sind mit der Methode der fluktuierenden Felder im Anhang D berechnet. Als Ergebnis erhalten wir für die effektive Spinflipzeit τ_s

$$\tau_s^{-1} = \left(\frac{\overline{H_x^2} + \overline{H_y^2}}{\omega_0^2 + \tau^{-2}} + \overline{\delta^2} \right) \tau^{-1} \quad (63)$$

Der übliche Sekularterm $\overline{H_x^2}/\tau$ wurde hier weggelassen, da er schon in $L(\omega - \omega_0)$ enthalten sein soll. Hierbei ist H_{μ} die μ -te Komponente des fluktuierenden Feldes, ω_0 ist die Resonanzfrequenz bei angelegtem statischen Feld H_0 und τ ist die Korrelationszeit, ein Maß für die Frequenz mit der das innere Magnetfeld fluktuiert. Die Größe γ^2 beschreibt den nicht lokalen Spin-Orbit Beitrag und ist für einen einzelnen Hop von $i \rightarrow j$

$$\gamma_{ij}^2 = \sigma_{ij}^{-1} e^{2\alpha R_{ij} + \Delta_{ij}/kT} \cdot \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{n_i, n_j} |W_{i\uparrow \rightarrow v\uparrow \rightarrow j\downarrow} + W_{i\uparrow \rightarrow v\downarrow \rightarrow j\downarrow}|^2 \cdot \int (E_i^{n_i} - E_j^{n_j}) \quad (64)$$

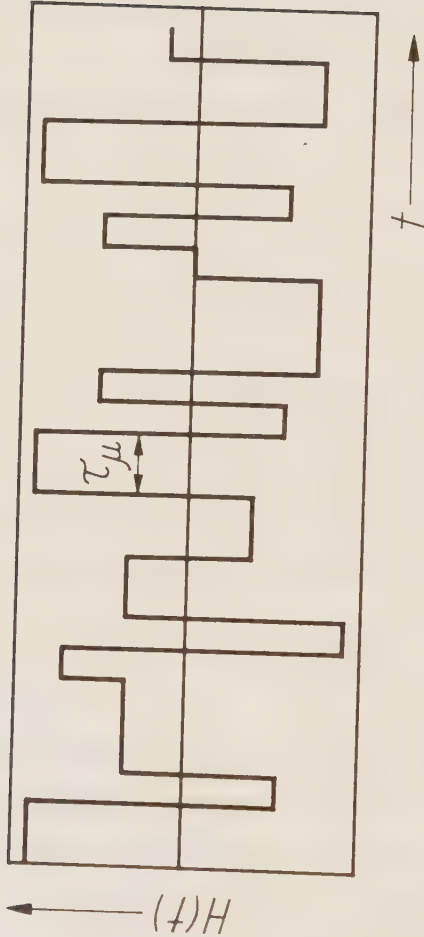


Bild 1:

Schematische Darstellung des fluktuierenden internen Magnetfeldes als Funktion der Zeit. τ_μ ist die Korrelationszeit.

Im Anhang F wurde $\overline{\gamma^2}$ abgeschätzt. Als Ergebnis erhält man

$$\overline{\gamma^2} \sim \left(\frac{E_g}{\Delta} \right)^2 \cdot (\overline{g})^2 \approx 10^{-3} \text{ bis } 10^{-2} \quad (65)$$

wobei E_g die Gapenergie, $\Delta = |E_i - E_j|$ und $\overline{g}$ die mittlere g-Faktorverschiebung bedeuten.

Wie wir gesehen haben, ist die Spin-Flipzeit τ_s mit der Korrelationszeit τ des inneren Feldes verknüpft. In Bild 1 ist das innere Magnetfeld als Funktion der Zeit schematisch dargestellt. Solange das Elektron an einem Orte bleibt, sei das lokale Feld konstant. Die Fluktuationen, welche durch Gitterschwingungen verursacht werden und bei tieferen Temperaturen den Hauptbeitrag zur Spin-Gitter-Relaxation liefern, haben im Vergleich zu den durch Hopping verursachten Fluktuationen eine viel zu kleine Amplitude, sodaß wir nur die Mittelwerte H_i aufgezeichnet haben. Nach dem Übergang z.B. von i nach j spürt das Elektron ein anderes Magnetfeld H_j welches sowohl in der Amplitude als auch im Vorzeichen verschieden ist. Auf seinem Weg durch die Probe erfährt das Elektron also beständig andere Felder mit unterschiedlicher Zeitdauer. Die Korrelationszeit τ ist also in diesem Modell gleich der inversen Hoppingrate $\left(\sum_j \sigma_{ij} \right)^{-1}$ weg von diesem Ort. Als erste Näherung nehmen wir für alle Orte eine mittlere Amplitude $\overline{H}_\mu^2$ und eine mittlere Korrelationszeit $\overline{\tau}_h$.

$$\left(\overline{\tau}_s \right)^{-1} = \left(\frac{\overline{H}_x^2 + \overline{H}_y^2}{\omega_s^2 + (\overline{\tau}_h)^{-2}} + \overline{\gamma^2} \right) (\overline{\tau}_h)^{-1} \quad (66)$$

Um nun die experimentell gefundene Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Lebensdauerverbreiterung zu erhalten, müssen wir

jetzt die Art und Weise des Hoppingtransportes spezifizieren. Wäre τ_h^{-1} einfach nur die Hoprate zwischen zwei Orten mit der Temperaturabhängigkeit $\sim \exp(-\frac{T_0}{T})^{\frac{1}{4}}$ so könnte der Zusammenhang sofort abgelesen werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Berechnung von τ_h^{-1} im Variable-range-hopping Modell, welches im folgenden nun durchgeführt werden soll.

Variable-range-hopping

Im variable-range-hopping Modell geht man davon aus, daß es jeweils einen Hop weg von einem Orte gibt, welcher wesentlich besser als die anderen Möglichkeiten ist. Somit braucht in der Summe $(\sum_j \sigma_{ij})^{-1}$ nur ein Summand berücksichtigt werden.

$$\tau_h = \sigma_{ij}^{-1} = \nu_0^{-1} e^{2\alpha R_{ij} + \Delta_{ij}/kT} = \nu_0^{-1} \cdot e^{\xi} \quad (67)$$

Pollak gibt eine Verteilung $P(\xi)$ für die besten Hops an /22/,

$$P(\xi) = \frac{4T}{T_0} \xi^3 e^{-\frac{T}{T_0} \xi^4} \quad (68)$$

womit τ_h berechnet werden kann.

$$\tau_h = \frac{1}{2} \nu_0^{-1} \int_0^\infty P(\xi) e^{\xi} d\xi \quad (69)$$

Der Faktor 1/2 kommt durch die Berücksichtigung der wesentlich schnelleren "down"-Hops $i \rightarrow j$ mit $E_i > E_j$.

Die Berechnung des Integrals ergibt ein $T^{-\frac{1}{4}}$ Gesetz.

$$\tau_h = \nu_0^{-1} e^{\xi_c} = \nu_0^{-1} \cdot e^{\left(\frac{T_0'}{T}\right)^{\frac{1}{4}}} \quad (70)$$

T_0' ist etwas größer als das aus der Percolationstheorie folgende T_0 . Es zeigt sich, daß dies das gleiche Problem ist, wie bei

der Berechnung der dc-Leitfähigkeit, wo ebenfalls über die Widerstände und nicht über die Übergangsraten gemittelt werden muß. Eine Mittelung über die Spinflipfrequenzen $\nu_h = \nu_0 \cdot e^{-\frac{h}{kT}}$ liefert eine lineare T Abhängigkeit.

Statistisches Modell und Absorptionslinie

Wie wir im Kapitel III gesehen haben ist die experimentell beobachtete absorbierte Mikrowellenleistung $P(\omega)$ proportional zum Imaginärteil der dynamischen magnetischen Suszeptibilität χ .

$$\text{Im } \chi(\omega - \omega_0) = A \frac{T_2^{-1}}{(\omega - \omega_0)^2 + T_2^{-2}} \quad (71)$$

Wobei $A = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0$ das Produkt aus statischer Suszeptibilität und Resonanzfrequenz ist. Aus der Redfieldtheorie /24/ folgt für T_2

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1} \quad (72)$$

Hierbei bedeutet $\frac{1}{T_2'}$, der Sekularteil, also die Verbreiterung der Linie, welche durch die Fluktuation der z-Komponente der inneren Felder verursacht wird. $\frac{1}{T_1}$ ist die Lebensdauerverbreiterung. Es muß an dieser Stelle vermerkt werden, daß unsere Spinflip-Hop-Zeit nur dann zur Linienbreite beiträgt, wenn sie mindestens so kurz wie T_2' ist. Außerdem ist dieser Prozeß nur ein Teil der gesamten Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 . Da in unserem Modell der Sekularanteil $\frac{1}{T_1}$, schon in der temperaturunabhängigen Absorptionslinie $L(\omega - \omega_0)$ enthalten sein soll, können wir für die Resonanzkurve allgemein schreiben

$$\text{Im } \chi(\omega - \omega_0) = A \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{L(\omega_i - \omega_0) \nu_s \cdot S(\nu_s)}{(\omega - \omega_i)^2 + \nu_s^2} d\nu_s d\omega_i \quad (73)$$

ν_s ist die Spinflipfrequenz: $\nu_s = \tau_s^{-1}$

Es wurde hier angenommen, daß $L(\omega)$ und ν_s nicht interferieren, also getrennt berechnet werden können. Ferner wurde berücksichtigt, daß die Verweilzeiten der Elektronen an ihren Orten nicht gleich sind, wie zunächst vereinfachend angenommen wurde. Dies wird durch die Verteilungsfunktion $S(\nu_s)$ gewährleistet. Allerdings ist $S(\nu_s)$ vom jeweiligen Modell abhängig. Im variable-range-hopping Modell benötigt ein Elektron etwa 100 Hops bevor der Spin geflippt ist. Das bedeutet aber nur, daß die Hoppingwege endlich sind. Somit gibt es nicht nur einen einzigen kritischen Exponenten ξ_c sondern jeweils einen für jede Hoppingkette. Wir nehmen daher eine Gaussverteilung von kritischen Exponenten ξ_c um einen Mittelwert $\bar{\xi}$ an. In diesem Fall wäre

$$S(\nu_s) = S'(\xi_c) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta} \exp \left\{ - \left(\frac{\xi_c - \bar{\xi}}{\Delta \bar{\xi}} \right)^2 \right\} \quad (74)$$

Eine andere schon kurz erwähnte Möglichkeit für die Berechnung von τ_s basiert auf der Annahme, daß die Verweildauer τ_h eines Elektrons durch ein Gesetz der Form $\tau_h = \nu_0^{-1} \exp \{ (T_0/T)^{1/4} \}$ beschrieben wird /23/. Wir nehmen wieder eine Gaussverteilung:

$$S(\nu_s) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta} \exp \left\{ - \left(\frac{\nu_s - \bar{\nu}_s}{\Delta \cdot \bar{\nu}_s} \right)^2 \right\} \quad (75)$$

Dabei muß beachtet werden, daß in diesem Fall die Spinflipfrequenz $\nu_s = \tau_s^{-1}$ selbst und nicht wie im variable-range-hopping

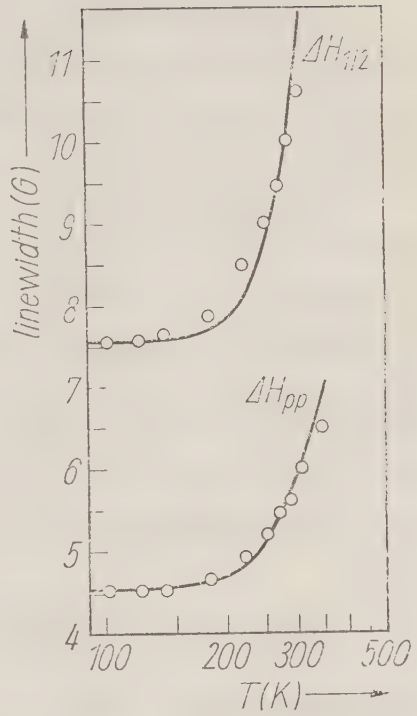
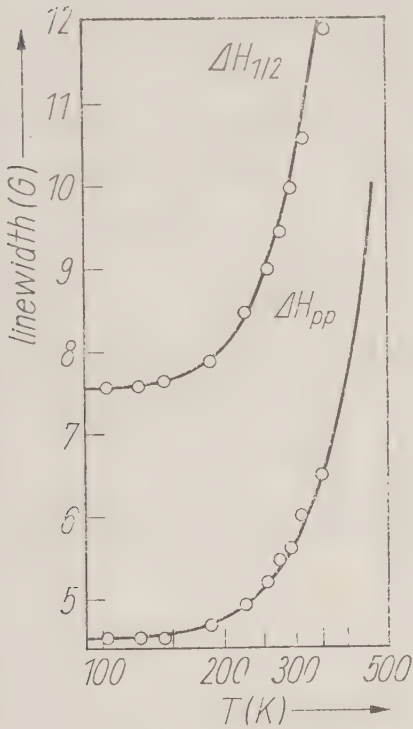


Bild 2:

Berechnete temperaturabhängige ESR Linienbreite im variable range hopping Modell. Die experimentellen Punkte sind von Voget-Grote / 14 /.

Bild 3:

Berechnete temperaturabhängige ESR Linienbreite im statistischen Spinflip Modell. Die experimentellen Punkte sind von Voget-Grote / 14 /.

Modell über die Exponenten gemittelt wird.

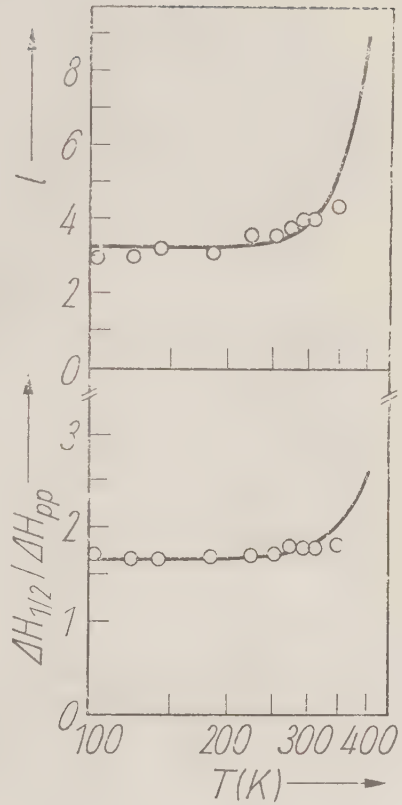
Das Integral $\int \chi(\omega)$ wurde für den Fall von amorphem aufgedampften Silizium mit der entsprechenden experimentellen temperaturunabhängigen Linie $L(\omega - \omega_0)/14$ berechnet. Die Ergebnisse sind in den Bildern 2,3 zum Vergleich mit den experimentellen Meßpunkten aufgetragen. Auch der korrespondierende Linienfaktor 1 sowie das Verhältnis $\Delta H_{1/2}/\Delta H_{pp}$ sind in den Bildern 4,5 als Funktion der Temperatur zu sehen. Bis jetzt kann keiner der beiden Ansätze (variabel-range-hopping bzw. statistisches Modell) favorisiert werden. Eine Auftragung des temperaturabhängigen Anteils $\Delta H_{pp} = \Delta H_{pp}(T) - \Delta H_{pp}(0)$ gegen $T^{-1/4}$ zeigt jedoch bemerkenswerte Unterschiede. Für den Fall des variable-range-hopping läßt sich das experimentell gefundene Gesetz

$$\Delta H_{pp}(T) = C \cdot [\sigma(T)]^n \quad (76)$$

leicht verifizieren, indem man die Breite der Verteilung Δ der kritischen Exponenten ξ_c variiert. Wir erhalten Geraden mit verschiedener Steigung n , wenn wir $\ln \Delta H_{pp}(T)$ als Funktion von $T^{-1/4}$ auftragen. Der Exponent n ergibt sich durch den Vergleich des Leitfähigkeits T_0 mit dem T_0' aus der Berechnung der temperaturabhängigen Linienbreite.

$$\begin{aligned} \Delta H_{pp}(T) &= C' \cdot \left[e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}} \right]^n = C' \cdot e^{-\left(\frac{n T_0}{T}\right)^{1/4}} = C' \cdot e^{-\left(\frac{T_0'}{T}\right)^{1/4}} \\ &\rightarrow n = \left(\frac{T_0'}{T_0} \right)^{1/4} \end{aligned} \quad (77)$$

Die mit dem statistischen Modell gewonnenen Kurven zeigen diese Abhängigkeit nicht. Selbst bei sehr starker Änderung der Ver-



Linienformfaktor l und $\Delta H_{1/2} / \Delta H_{pp}$ als Funktion der Temperatur.

Bild 4:

Variable-range-hopping

Modell.

Bild 5:

Statistisches Modell.

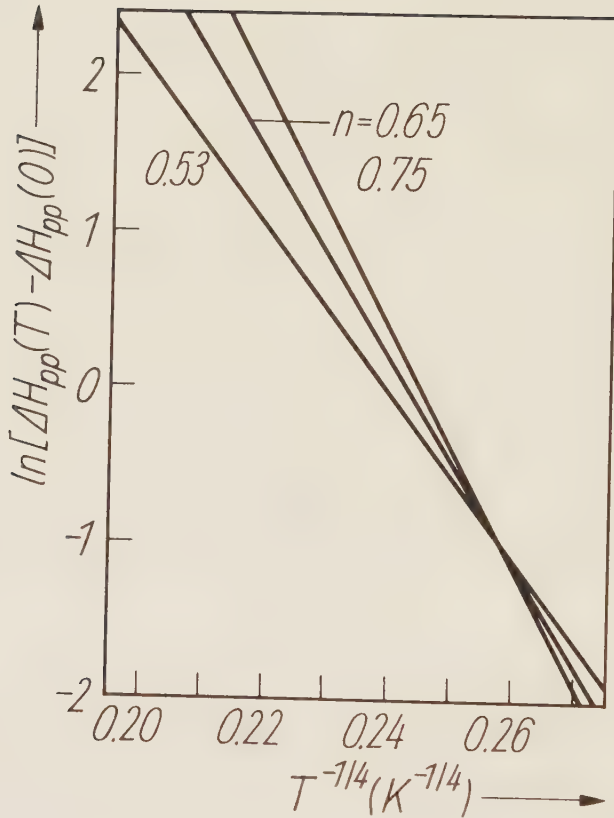


Bild 6:

Temperaturabhängiger Teil der peak-to-peak Linienbreite gegen $T^{-1/4}$ im variable-range-hopping Modell.

$$\Delta H_{pp}(T) - \Delta H_{pp}(0) = C \cdot [\sigma(T)]^n ; \quad 0,4 \leq n \leq 1.$$

teilungsbreite Δ bleibt die Steigung nahezu konstant. Diese Tatsache macht das Variable-range-hopping Modell für den postulierten Spinflip-Hop-Prozeß sehr attraktiv. In diesem Bild lassen sich die Ergebnisse bei verschiedenen Temperstufen leicht reproduzieren, indem man außer der experimentellen temperaturunabhängigen Kurve $L(\omega - \omega_s)$ geeignete Werte für Δ und γ_0 wählt.

Diskussion der Ergebnisse

Die drei wesentlichen Aspekte der temperaturabhängigen Linienbreite sind

- 1) die Proportionalität zwischen Linienbreite und Leitfähigkeit
- 2) die Variation des Exponenten n mit dem Temperzustand
- 3) die Vergrößerung des Linienformfaktors über den Wert einer Lorentzkurve hinaus.

Alle drei Punkte lassen sich zwanglos in dem oben beschriebenen Modell verstehen. Sowohl die Vergrößerung des Linienformfaktors als auch die $[\sigma(T)]^n$ Abhängigkeit sind eine Konsequenz der statistischen Fluktuation in der Lebensdauer verbreiterung der einzelnen Spins. Diese dynamische Inhomogenität im Spingas wird durch das Tempern reduziert. Die Breite Δ der Verteilung wird kleiner und n geht gegen 1. Fluktuationen in Energie und Raum werden durch das Tempern homogenisiert, die Verteilung der lokalisierten Zustände wird schmaler. Linienformfaktoren die überlorentzisch sind (173,6), sind also ein Zeichen von starken statistischen Schwankungen.

Obwohl die wichtigsten Ergebnisse mit diesem Modell gut beschrieben werden können, bleiben dennoch einige Punkte, die einer weiteren Klärung bedürfen. Wenn wir das variable-range-

hopping Modell als richtig annehmen und für $\gamma^2 = 10^{-3}$ setzen, so müssen wir für den Vorfaktor ν_0 etwa 10^{19} s^{-1} wählen, um die experimentellen Ergebnisse fitten zu können. Der Wert von $\nu_0 = 10^{19} \text{ s}^{-1}$ steht nicht im Widerspruch zu der Tatsache, daß eine Hoprater nicht größer als $10^{13} \cdot e^{-\frac{\Delta}{kT}} \text{ s}^{-1}$ sein kann. Der übliche Miller und Abrahams Vorfaktor für ein-Phonon Übergänge beträgt aber nur 10^{13} s^{-1} . Eine weitere Schwierigkeit ist die Interpretation von T_0 , welches nach Mott $/25/ \sim \frac{4,5}{N_F a^3 k}$ sein soll. Der experimentelle Wert $T_0 = 10^8 \text{ K}$ liefert je nach der Wahl der Lokalisierungslänge a eine Zustandsdichte am Fermi-niveau N_F von $10^{17} - 10^{18} / \text{cm}^3 \text{ eV}$. Feldeffektexperimente dagegen führen zu Zustandsdichten N_F von etwa $10^{20} - 10^{21} / \text{cm}^3 \text{ eV}$ $/26/$. Dies sollte auch die untere Grenze für N_F in solchen Proben sein, welche Spindichten N_S von etwa $10^{20} \text{ Spins/cm}^3$ zeigen. Es wäre kaum möglich diese große Anzahl von Spins auf Zustandsdichten zu verteilen, welche aus T_0 extrapoliert wurden. Möglicherweise lassen sich diese Probleme aber mit Hilfe der Polaronentheorie $/23/$ lösen, indem die Multiphononeffekte auch beim Hopping berücksichtigt werden $/27/$.

VII AUSTAUSCH UND BEWEGUNG

Bisher wurden die Einflüsse von Austausch und Bewegung auf die Spinresonanz Absorptionslinie und deren Linienbreite nicht im einzelnen berücksichtigt, da sie entweder in erster Ordnung nicht zur Relaxation beitrugen oder schon in der temperaturunabhängigen Linie pauschal berücksichtigt wurden. Es ist klar, daß nicht alle Spins am Hoppingprozeß teilnehmen können. Somit dürften nur ein kleiner Teil der Elektronen zur temperaturabhängigen Linienbreite beitragen, während der größere Teil weitab vom Fermi-niveau unbeteiligt an der Spin-Gitter-Relaxation durch Spinflip-Hopping wäre. Dennoch ist unser Spinsystem längst nicht so inhomogen als es dies nach den bisherigen Überlegungen scheinen könnte. In Wirklichkeit haben wir es nämlich mit einem wechselwirkenden Elektronengas zu tun, bei dem die Austauschwechselwirkung alle möglichen T_2 -Prozesse beeinflusst. Diese Linienverschmälerung durch Austausch war bisher ebenfalls bereits in der temperaturunabhängigen Linie $L(\omega - \omega_0)$ enthalten und soll nun im einzelnen betrachtet werden. Für Temperaturen bei denen die Lebensdauer-verbreiterung der "schnellen Spins" $\gamma_s > \Delta H(\omega)$ die inverse Relaxationszeit T_2^{-1} der "langsamen Spins" übertrifft, wird die Lebensdauer der einzelnen Spins durch Austausch und dipolare Wechselwirkung zwischen den Spins angeglichen und somit das gesamte Spinsystem homogenisiert. Diese Tatsache wurde schon bereits bei der Berechnung der temperaturabhängigen Linienbreite berücksichtigt.

Die Austauschwechselwirkung

Die großen Spindichten von etwa 10^{20} Spins/cm³ lassen es als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß auch Austauscheffekte bei der ESR eine Rolle spielen. Die Singlett-Triplett Aufspaltung der elektronischen Zustände von Tetraovacancies in kristallinem Silizium beträgt nach Watkins /28,29/ 0,4 meV. Hierbei ist der Abstand der wechselwirkenden Spins $10 \text{ \AA}$. Geht man von einem homogenen Spinsystem aus, bei dem die Spins auf einem einfach kubischen Gitter angeordnet sind, so führt eine Spindichte von $1 \cdot 10^{19}$ Spins/cm³ auf einen Abstand von $46 \text{ \AA}$ zwischen den Spins. Bei diesen relativ großen Abständen ist aber mit einem sehr großen Einfluß auf Linienbreite und Suszeptibilität nicht zu rechnen. Auf der anderen Seite aber zeigen die experimentellen Ergebnisse, daß der Austausch auf jeden Fall eine wichtige Rolle spielt. Wenn auch der anisotrope Austausch nur für wenige Proben einen Beitrag zur Linienbreite liefert, so führt doch der isotrope Austausch zu einer Homogenisierung des Spinsystems und inmanchen Fällen auch zu einer Austauschverschmälnerung der Resonanzkurve. Insbesondere zeigt die Arbeit von Kumeda et al. /11/ an amorphen Si-Ge Legierungen, daß nicht etwa zwei getrennte Resonanzkurven auftreten, sondern nur eine durch Austausch homogenisierte Linie beobachtet wird. Die g-Faktoren von Silizium und Germanium werden also gemittelt. Jedoch ist die Linienform nicht rein lorentzisch, was wieder zeigt, daß der Austausch nicht stark genug ist um eine komplette Homogenisierung des Systems zu bewirken. Im folgenden soll nun der Austausch in einzelnen Fällen betrachtet und der Einfluß auf Linienbreite und Form berechnet werden.

a) Dipolare Wechselwirkung und Austausch

Zu dem Hamiltonoperator $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{dip}$ tritt nun als weitere Störung der Austausch

$$\mathcal{H}_{exch} = \sum_{i < j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (78)$$

Während die skalare Austauschwechselwirkung zum zweiten Moment M_2 nicht beiträgt, liefert sie zum vierten Moment M_4 einen Beitrag proportional zu $(\mathcal{H}_{dip} \cdot \mathcal{H}_{exch})^2$. Für das Verhältnis $\frac{M_4}{3M_2}$ erhält man unter Berücksichtigung nur der größten Terme in J , sowie eines Pulvers random orientierter Kristallite mit einfach kubischen Gitter und Austauschwechselwirkung nur zwischen nächsten Nachbarn:

$$\frac{M_4}{M_2^2} \approx 0,3 \frac{J^2 d^6}{g^4 \mu_B^4} \quad (79)$$

Dabei bedeutet d die Gitterkonstante. Somit erhält man für die Linienbreite δ unter der Annahme, daß $\frac{M_4}{M_2^2}$ eine große Zahl und damit die Absorptionslinie eine Lorentzkurve ist.

$$\delta_L = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} M_2^{1/2} \left(\frac{M_4}{M_2^2} \right)^{1/2} \quad (80)$$

$$\approx \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(5,1 \cdot \mu_B^4 g^4 S(S+1) \frac{1}{d^6} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\mu_B^4 g^4}{0,3 \cdot J^2 \cdot d^6} \right)^{1/2} \quad (81)$$

$$= 5,86 \cdot 10^{20} \cdot J^{-1} \text{ VA}$$

$$\delta_L (J = 10^{-6} \text{ eV}) = 3,6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \hat{=} 0,13 \text{ Gauss}$$

$$(J = 10^{-4} \text{ eV}) \rightarrow 0,0013 \text{ Gauss.}$$

Dies zeigt deutlich, daß bei Spindichte $N_s > 5 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ die dipolare Linienbreite durch Austausch total verschmälert ist. Thomas et al /9/ wollen die Verbreiterung ihrer Linie mit zunehmender Spindichte (bis $8 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$) durch dipolare Wechselwirkung erklären, welches aber mit unseren vorherigen Überlegungen nicht in Einklang zu bringen ist. Statt dessen rührt unserer Meinung nach die Linienverbreiterung vom anisotropen Austausch J_{an} her, welcher im Folgenden kurz abgeschätzt wird.

In vielen paramagnetischen Substanzen hat die Austauschwechselwirkung, welche vom Überlapp der Wellenfunktionen her rührt, nicht die einfache skalare Form

$$\mathcal{H}_{exch} = J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (82)$$

Betrachtet man nämlich die Austauschwechselwirkung unter dem Einfluß der Spin-Orbit Wechselwirkung, so kommt zu dem skalaren Term (isotroper Austausch) noch ein anisotroper Teil hinzu. Dies rührt daher, daß die g-Tensoren der wechselwirkenden paramagnetischen Elektronen selbst anisotrop sind. Dadurch wird zum Beispiel

$$J_{xx} \neq J_{yy} \neq J_{zz} \quad (83)$$

Moriya /33/ hat diesen Fall untersucht, und er findet einen zusätzlichen Term

$$\mathcal{H}_{anexch} \sim \vec{S}_i \hat{J}_{ij} \vec{S}_j \quad (84)$$

$\hat{J}_{ij}$ ist ein symmetrischer Tensor und die Größe der Wechselwirkung ist etwa $\left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2$ mal dem isotropen Austausch.

$$J_{an} = \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 \cdot J \quad (85)$$

$(\Delta g)^2$ ist bei axialer Symmetrie die Differenz $(g_{\perp} - g_{\parallel})^2$. In unserem Fall führt dies zur Abschätzung

$$J_{an} \approx 10^{-4} J \quad (86)$$

Nach der Betrachtung eines speziellen Systems (dipolare Wechselwirkung und Austausch) soll nun eine kurze allgemeine Betrachtung der Theorie der Bewegungseffekte auf die Absorptionslinie folgen. Die physikalische Erklärung der "Bewegungsver schmäl erung", die zuerst von Bloembergen et al. /30/ gegeben wurde, ist die starke Fluktuation in den lokalen Feldern, welche ein sich schnell bewogender Spin sieht. Somit geht nur ein effektiver Mittelwert in die Betrachtung ein, der natürlich kleiner ist als die maximalen momentanen Amplituden der Felder. Sei τ_c^{-1} die Fluktuationsfrequenz, so tritt immer dann Bewegungs verschmälerung ein, wenn

$$(\overline{\Delta \omega_o^2})^{1/2} \ll 1/\tau_c \quad (87)$$

Hierbei ist $\overline{\Delta \omega_o^2}$ das zweite Moment einer Absorptionslinie ohne den Einfluß der Bewegung. Dabei ist es ganz gleich, ob die Fluktuationen durch die Bewegung der Elektronen, der Atome, der ganzen Probe im äußeren Feld H_0 oder auch durch Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen verursacht werden. Nach Anderson /31,32/ ist die Absorptionslinie $\mathcal{F}(\omega)$ durch die Fouriertransformierte der Relaxationsfunktion der Magnetisierung $G(t)$ gegeben.

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt \quad (88)$$

Die Definition von $G(t)$ in der Wechselwirkungsdarstellung ist

$$G(t) = \text{tr} \{ \mathcal{M}_x(t) \mathcal{M}_x \} = \text{tr} \{ e^{i\mathcal{H}_0 t} \tilde{\mathcal{M}}_x(t) e^{-i\mathcal{H}_0 t} \mathcal{M}_x \} \quad (89)$$

$\mathcal{M}$ ist der zur Magnetisierung M korrespondierende quantenmechanische Operator und $\mathcal{H}_0$ der Hamiltonoperator des ungestörten Systems. $G(t)$ läßt sich für unseren Fall berechnen /17/ und da $G(t)$ eine gerade Funktion der Zeit ist, gilt

$$f(\omega) = \mathcal{R}e \int_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt \quad (90)$$

$$= \mathcal{R}e \int_{-\infty}^{\infty} dt \vec{W} \cdot \exp\{i(\omega - \omega_E)\} \cdot \vec{1} \quad (91)$$

$$= \mathcal{R}e [\vec{W} \cdot \underline{A}^{-1} \cdot \vec{1}] \quad (92)$$

$\underline{E}$ Bedeutet die Einheitsmatrix und $\vec{1}$ ein Vektor dessen Komponenten alle eins sind. Hierbei ist $\underline{A} = i(\omega - \omega_E) \underline{K}$ und für das einfache Beispiel zweier scharfer Resonanzlinien $\pm \omega_i$ um ω_0 folgt für die Matrizen:

$$\underline{i\omega} = \begin{pmatrix} i\omega_i & 0 \\ 0 & -i\omega_i \end{pmatrix} ; \quad \underline{K} = \begin{pmatrix} -\Omega & \Omega \\ \Omega & -\Omega \end{pmatrix} \quad (93)$$

$$\underline{A} = \begin{pmatrix} i(-\omega + \omega_i) - \Omega & \Omega \\ \Omega & -i(\omega + \omega_i) - \Omega \end{pmatrix}$$

Die Komponenten von $\vec{W}$ sind in diesem Beispiel alle eins und Ω beschreibt die Fluktuationsfrequenz. Mit diesen Matrizen läßt sich die Absorptionslinie berechnen und man erhält:

$$f(\omega) = \Re \frac{2i\omega + 4\Omega}{(\omega_i^2 - \omega^2) + 2i\omega\Omega} = \frac{4\omega_i^2\Omega}{\omega^4 + 2\omega^2(2\Omega^2 - \omega_i^2) + \omega_i^4} \quad (94)$$

Wir haben das Beispiel zweier scharfer Resonanzlinien $\pm\omega_i$ um ω_0 gewählt um die Verschmälerung der Linienbreite anhand der Probleme, die bei amorphem Silizium und Germanium auftreten, zu zeigen. Einmal können die beiden Frequenzen $\pm\omega_i$ die beiden scharfen Hyperfein-Resonanzen mit

$$\pm \hbar\omega_i = \frac{16\pi}{3} g g_K \mu_B \mu_K |\psi(0)|^2 m_K \quad (95)$$

bei Silizium ($J=\frac{1}{2}$) oder im Falle der Ge-Si Legierung /11/ die zwei Resonanzen an den verschiedenen g-Faktoren g_{Si} und g_{Ge} sein. Da man in beiden Fällen nur eine Linie mit nahezu Lorentzform findet, muß $\Omega^2 > \omega_i^2$ sein. Um dies zu zeigen, betrachten wir erst den Fall $\Omega^2 \ll \omega_i^2$. Mit $\Omega^2 \ll \omega_i^2$ folgt für $f(\omega)$

$$f(\omega) = \frac{4\omega_i^2\Omega}{\omega^4 - 2\omega^2\omega_i^2 + \omega_i^4 + 4\omega^2\Omega^2} \approx \frac{2\Omega}{(\omega - (\pm\omega_i))^2 + \Omega^2} \quad (96)$$

Es existieren also zwei scharfe Maxima bei $\omega = \pm\omega_i$. Ist statt dessen $\Omega^2 > \omega_i^2$ so gibt es nur ein scharfes Maximum bei $\omega = 0$ und in der Umgebung von $\omega = 0$ gilt

$$f(\omega) \approx \frac{4\omega_i^2\Omega}{4\omega^2\Omega + \omega_i^4} = \frac{\omega_i^2\Omega^{-1}}{\omega^2 + \frac{1}{4}(\omega_i^2\Omega^{-1})^2} \quad (97)$$

Wir erhalten also eine Lorentzkurve um ω_0 mit Breite $\frac{1}{2}\omega_i^2/\Omega$. Hieraus erhalten wir also die Bedingungen für eine nichtaufgelöste Linie:

- a) Die Hyperfeinaufspaltung $(\hbar \omega_i)^2 = \left(\frac{16\pi}{3} g g_K \mu_B \mu_K |\psi(0)|^2 m_K \right)^2$ muß klein sein gegen Ω^2 .

Die Abschätzung zeigt

$$\omega_{i, \text{hyp}}^2 \approx (10^9 \text{ s}^{-1})^2 \leq J^2 + v_m^2 \quad (98)$$

- b) Wir erhalten immer dann nur eine Linie mit mittlerem g-Faktor $\frac{1}{2}(g_1 + g_2)$, wenn

$$\left(\frac{1}{2}(g_1 - g_2) \mu_B \hbar_0 \right)^2 = (1,6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1})^2 \ll \Omega^2 \quad (99)$$

Ω beinhaltet sowohl den Austausch als auch die Bewegung des Elektrons mit Frequenz v_m . In Proben mit Spindichte $N_s > 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $\alpha^{-1} = 5 \text{ \AA}$ ist die Austauschwechselwirkung J groß genug. Eine genaue experimentelle Abschätzung läßt sich durch Vergrößern von H_0 erreichen. Bei der Bedingung

$$\left(\frac{1}{2}(g_1 - g_2) \mu_B \hbar_0 \right)^2 = J^2 + v_m^2 \quad (100)$$

müßten dann zwei Linien bei ω_1 und ω_2 auftreten. Die Abhängigkeit der Linienbreite vom Austausch und der Bewegung läßt sich am einfachsten in einer Formel beschreiben, die sich aus drei Beiträgen zusammensetzt.

$$\Delta H = \Delta \tilde{H} + \frac{\Delta H_n^2}{(J^2 + v_m^2)^{1/2}} + J_{\text{an}} \quad (101)$$

$$= \Delta \tilde{H} + \frac{(\delta g)^2 H_0^2 + \Delta H_{\text{dir}}(N_s)}{(J^2 + v_m^2)^{1/2}} + J_{\text{an}} \quad (102)$$

mit $J_{\text{an}} = \left(\frac{\Delta g}{g} \right)^2 J$

$\tilde{\Delta H}$ ist der Teil der Linienbreite, welcher weder durch Austausch noch durch Bewegung weiter verschmälert werden kann. Wahrscheinlich ist dies ein Rest von der nicht aufgelösten Hyperfeinwechselwirkung und beträgt bei Silizium etwa 3 Gauss. Der zweite Term ist der durch Austausch J und Bewegung geschmälerte Teil der Linienbreite. Die Fluktuationsfrequenz ν_m , welche die Bewegung innerhalb der Defekte wie "bondswitching" und zeitliche Variation der Wellenfunktion beschreibt ist aktiviert und bei höheren Temperaturen nur noch schwach temperaturabhängig. Solange $J < \nu_m$ ist der Austausch für die Linienverschmälerung nicht maßgebend und somit die Verschmälerung auch nicht spindichteabhängig. Für $J \geq \nu_m$ folgt eine starke Verschmälerung die proportional zu J^{-1} und damit proportional zu $e^{N_s^{-1/3}}$.

$$J \sim e^{-2\alpha R} \sim e^{-2\alpha (N_s)^{-1/3}} \quad (103)$$

Für große J beginnt auch der anisotrope Austausch J_{an} einen merklichen Beitrag zur Linienbreite zu liefern, welches durch den dritten Term beschrieben wird. Dieser Anstieg der Linienbreite mit zunehmender Spindichte wie ihn Thomas et al. /9/ gesehen haben, läßt sich in unserem Bild leicht verifizieren, wie die gerechneten Kurven ΔH als Funktion von N_s zeigen (Bild 6).

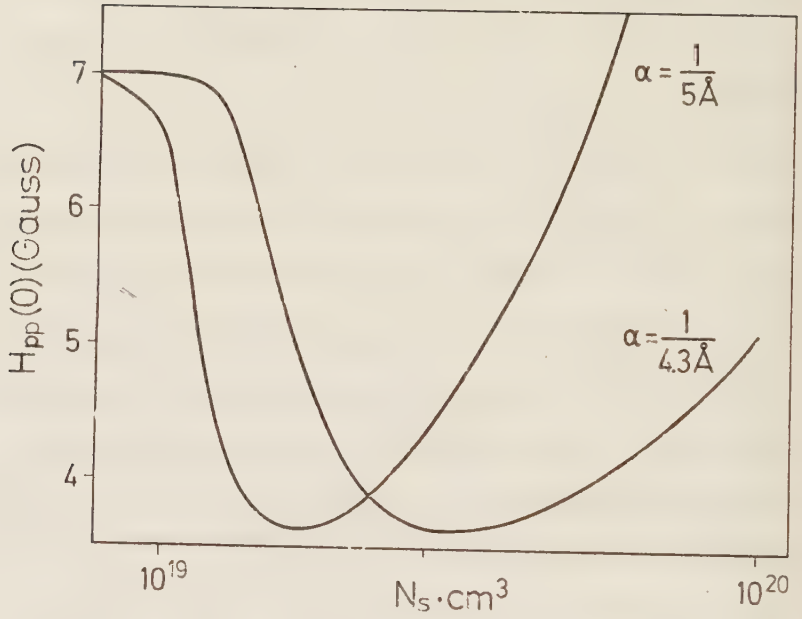


Bild 7:

Temperaturunabhängige Linienbreite ΔH_{pp} als Funktion der Spindichte N_s .

IX ZUSAMMENFASSUNG

Obwohl die Spinresonanz Absorptionslinien in amorphem Silizium und Germanium eine relativ einfache Form haben, ist deren Erklärung dennoch nicht leicht. Gerade die fehlende Struktur und die nur geringen Variationen der Linienbreiten machen ein vollständiges Bild fast unmöglich, da sich unter der glatten Linie eine Vielzahl von Einflüsse und Wechselwirkungen verbergen. Gesichert ist, daß der größte Beitrag zur Linienbreite bei den meisten Proben durch eine Verteilung der g-Faktoren herührt. Diese inhomogene Linie wird noch zusätzlich durch Austausch und Bewegung beeinflusst. Die Grundbreite der einzelnen Resonanzen bei $\omega_i = g_i \mu_B H_0$ führen wir auf nichtaufgelöste Hyperfeinwechselwirkung zurück, welche ebenfalls noch durch Austausch verschmälert ist. Bisher existieren noch keine Experimente deren Resultate eine starke dipolare Wechselwirkung fordern, welches im Einklang mit unserer Abschätzung für die resultierende Linienbreite steht. Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite und der Zusammenhang mit der Leitfähigkeit konnte in der variable-range-hopping Version unseres Modells des Spinflip-Hoppings befriedigend erklärt werden. Aussagen über die Art der Defekte und deren lokalisierten Wellenfunktionen lassen sich bisher noch nicht hinreichend genau machen, da die experimentellen Daten nicht zu einem zwingenden Modell führen. Weitergehende Untersuchungen, insbesondere die Ergebnisse entsprechender Q-Band Messungen sollten aber auch bei diesen Fragen zu einer Antwort führen.

ANHANG A

Zweites Moment (dipolar)

$$M_2 = - \frac{\text{tr}\{[\mathcal{H}_1, S_x]^2\}}{\text{tr}\{S_x^2\}} \quad (A1)$$

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}_1, S_x] &= a \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}^3} [A_{ij} + B_{ij}, \sum_e S_{xe}] \quad (A2) \\ &= a \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[(S_{zi} S_{zj} + \frac{1}{2} (S_{zi} S_{zj} - f_i f_j) (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})) S_{xi} + S_{xj} \right] \\ &= a \sum_{i < j} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})}{r_{ij}^3} \left[\frac{3}{2} S_{zi} S_{zj} - \frac{1}{2} f_i f_j, S_{xi} + S_{xj} \right] \end{aligned}$$

 $f_i f_j$ kommutiert mit $S_{xi} + S_{xj}$

$$\rightarrow = a \sum_{i < j} \frac{3}{2} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})}{r_{ij}^3} [S_{zi} S_{zj}, S_{xi} + S_{xj}] \quad (A3)$$

$$\begin{aligned} [S_{zi} S_{zj}, S_{xi} + S_{xj}] &= (S_{zi} S_{zj} S_{xi} + S_{zi} S_{zj} S_{xj} - S_{xi} S_{zi} S_{zj} - S_{xj} S_{zi} S_{zj}) \\ &= i (S_{zj} S_{yi} + S_{zi} S_{yj}) \quad (A4) \end{aligned}$$

 $\rightarrow$

$$[\mathcal{H}_1, S_x] = \frac{3}{2} a i \sum_{i < j} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})}{r_{ij}^3} (S_{zj} S_{yi} + S_{zi} S_{yj}) \quad (A5)$$

$$- \text{tr}\{[\mathcal{H}_1, S_x]^2\} = \frac{9}{4} a^2 \sum_{i < j}^N \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}}{r_{ij}^3} \right)^2 \cdot \frac{2}{9} (S(S+1))^2 \cdot (2S+1)^N \quad (A6)$$

$$= \frac{1}{2} a^2 S^2 (S+1)^2 (2S+1)^N \cdot \sum_{i < j} b_{ij}^2 \quad (A7)$$

$$\text{tr}\{S_x^2\} = \frac{1}{3} S(S+1) N (2S+1)^N \quad (A8)$$

$$\rightarrow M_2 = \frac{3}{2} \frac{a^2 S^2 (S+1)^2 (2S+1)^N}{S(S+1) N (2S+1)^N} \sum_{i < j} b_{ij}^2 \quad (A9)$$

$$= \frac{3}{2N} a^2 S(S+1) \sum_{i < j} b_{ij}^2 \quad (A10)$$

$$\text{mit } \sum_{i < j}^N b_{ij}^2 = \frac{1}{2} \sum_{i+j}^N b_{ij}^2 = \frac{1}{2} N \sum_j b_{ij}^2 \quad (A11)$$

falls $\sum_{i < j}^N b_{ij}^2$ absolut konvergent!

$$\rightarrow M_2 = \frac{3}{4} a^2 S(S+1) \sum_j b_{ij}^2 \quad (A12)$$

$$= \frac{3}{4} g^2 \mu_B^2 S(S+1) \sum_j \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}}{r_{ij}^3} \quad (A13)$$

ANGHANG B

Berechnung des 2. und 4. Moments (hyperfein)

$$M_2 = - \frac{\text{tr} \{ [\mathcal{H}_{hyp}, S_x]^2 \}}{\text{tr} \{ S_x^2 \}} \quad ; \quad S_x = \sum_k S_{x_k} \quad (B1)$$

$$\text{tr} \{ S_x^2 \} = \frac{1}{3} n S(S+1) (2S+1)^n \quad (B2)$$

$$[\mathcal{H}_{hyp}, S_x] = \left[\frac{16}{3} \mp g g_k \mu_B / \mu_k |\Psi|^2 S_z \mathbb{F}_z, S_x \right] \quad (B3)$$

$$= C \cdot \left[\sum_i S_{z_i} \sum_j J_{z_j} |\psi(\vec{r}_j)|^2, \sum_k S_{x_k} \right] \quad (B4)$$

$$= C \cdot \left[\sum_i S_{z_i} \sum_j J_{z_j} \psi_j^2, \sum_k S_{x_k} \right] \quad (B5)$$

$$= C \cdot \sum_i \left(S_{z_i} S_{x_i} \sum_j J_{z_j} \psi_j^2 - S_{x_i} S_{z_i} \sum_j J_{z_j} \psi_j^2 \right) \quad (B6)$$

$$= C \cdot \sum_i i \cdot S_{y_i} \sum_j J_{z_j} \psi_j^2 \quad (B7)$$

$$\text{tr} \{ [\mathcal{H}_{\text{hyr}}, S_x]^2 \} = -C^2 \cdot n \cdot \frac{1}{3} S(S+1) (2S+1)^n \sum_j \sum_{-j}^j (m_j^2)_j (|\psi(\vec{r}_j)|^2)^2 \quad (B8)$$

$$M_2 = \frac{C^2 \cdot n \cdot \frac{1}{3} S(S+1) (2S+1)^n \sum_j \sum_{-j}^j (m_j^2)_j}{\frac{1}{3} n \cdot S(S+1) (2S+1)^n} (|\psi(\vec{r}_j)|^2)^2 \quad (B9)$$

$$= C^2 \cdot \sum_j \sum_{-j}^j (m_j^2)_j (|\psi(\vec{r}_j)|^2)^2 \quad (B10)$$

$$= \frac{16}{3} \pi g^2 g_k^2 / \mu_B^2 \mu_k^2 \sum_j \sum_{-j}^j (m_j^2)_j (|\psi(\vec{r}_j)|^2)^2 \quad (B11)$$

$$M_4 = \frac{\text{tr} \{ [\mathcal{H}_1, [\mathcal{H}_1, S_x]]^2 \}}{\text{tr} \{ S_x^2 \}} \quad (B12)$$

$$[\mathcal{H}_1, [\mathcal{H}_1, S_x]] = i C^2 \left(\sum_i S_{z_i} \sum_{i'} S_{y_{i'}} \sum_j J_{z_j} \psi_j^2 \sum_{j'} J_{z_{j'}} \psi_{j'}^2 - \sum_{i'} S_{y_{i'}} \sum_i S_{z_i} \sum_{j'} J_{z_{j'}} \psi_{j'}^2 \sum_j J_{z_j} \psi_j^2 \right) \quad (B13)$$

für $\sum_i = \sum_{i'} = 1$ folgt

$$= ic^2 (S_x S_y \sum_j J_{zj} \psi_j^2 \sum_{j'} J_{zj'} \psi_{j'}^2 - S_y S_x \sum_{j'} J_{zj'} \psi_{j'}^2 \sum_j J_{zj} \psi_j^2) \quad (B14)$$

$$= c^2 S_x \sum_{jj'} J_{zj} J_{zj'} \psi_j^2 \psi_{j'}^2 \quad (B15)$$

$$[, [,]]^2 = c^4 S_x^2 \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l J_{zi} J_{zj} J_{zk} J_{zl} \psi_i^2 \psi_j^2 \psi_k^2 \psi_l^2 \quad (B16)$$

Die Operatoren J sind bezüglich ihrer Eigenfunktionen diagonal.

Die Berechnung der Spur vereinfacht sich daher:

$$\text{tr} \{ [X_1, [X_1, S_x]]^2 \} \quad (B17)$$

$$= c^4 \frac{1}{3} S(S+1)(2S+1) \text{tr} \left\{ 3 \left(\sum_i J_{zi}^2 \psi_i^4 \right)^2 - 2 \sum_i J_{zi}^4 \psi_i^8 \right\}$$

$$= c^4 \frac{1}{3} S(S+1)(2S+1) \text{tr} \left\{ 3 \sum_{ij} J_{zi}^2 J_{zj}^2 \psi_i^4 \psi_j^4 + 3 \sum_{i=j} J_{zi}^4 \psi_i^8 - 2 \sum_{i=j} J_{zi}^4 \psi_i^8 \right\}$$

$$= c^4 \frac{1}{3} S(S+1)(2S+1) \cdot \left[3 \sum_{i,j} m_{zi}^2 m_{zj}^2 \psi_i^4 \psi_j^4 + 3 \sum_i \sum_j m_{zi}^4 \psi_i^8 \right. \\ \left. - 2 \sum_i \sum_j m_{zi}^4 \psi_i^8 \right]$$

$$= c^4 \frac{1}{3} S(S+1)(2S+1) \left[3 \sum_{i,j} \overline{m^2} \overline{m^2} \psi_i^4 \psi_j^4 + \sum_i \overline{m^4} \psi_i^8 \right]$$

$$= c^4 \frac{1}{3} S(S+1)(2S+1) \left[3 \left(\sum_i \overline{m^2} \psi_i^4 \right)^2 - 3 \left(\sum_{i=j} \overline{m^2} \psi_i^4 \right)^2 + \sum_i \overline{m^4} \psi_i^8 \right] \quad (B18)$$

$$\frac{M_4}{M_2} = \frac{c^4 (3 \left(\sum_i \overline{m^2} \psi_i^4 \right)^2 - 3 \left(\sum_{i=j} \overline{m^2} \psi_i^4 \right)^2 + \sum_i \overline{m^4} \psi_i^8)}{(c^2 \sum_i \overline{m^2} \psi_i^4)^2} \quad (B19)$$

$$= 3 - \frac{3 \left(\sum_{i=j} \overline{m^2} \psi_i^4 \right)^2 + \sum_i \overline{m^4} \psi_i^8}{\left(\sum_i \overline{m^2} \psi_i^4 \right)^2} \quad (B20)$$

mit $\psi_i = \xi^{1/2} \cdot e^{-\alpha r_i} \cdot \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2}$ und $\Sigma \rightarrow \int$ folgt

$$\frac{M_4}{M_2} = 3 - \frac{f^2 \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^4 \cdot \frac{4\pi}{V} \cdot \frac{2}{(8\alpha^3)^2} (3\overline{m^2} + \overline{m^4} \cdot f^{-1})}{f^2 \left(\left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^2 \frac{4\pi}{V} \cdot \frac{2}{(4\alpha)^3}\right)^2 \cdot \overline{m^2}^2} \quad (B21)$$

$$= 3 + \frac{V\alpha^3}{\pi} \left(\frac{\overline{m^4}}{f \cdot \overline{m^2}^2} - 3 \right) \quad (B22)$$

$$\frac{M_4}{M_2} (\text{Si}) \Rightarrow 3 + \frac{q^3 \alpha^3}{8 \cdot \pi} \left(\frac{1/16}{0,047 \cdot 1/16} - 3 \right) = 3,9 \Big|_{\alpha^{-1}=5\text{\AA}} ; 7,3 \Big|_{\alpha^{-1}=3\text{\AA}}$$

$$(\text{Ge}) \Rightarrow 3 + \frac{q^3 \alpha^3}{8 \pi} \left(\frac{120,8}{0,077 \cdot 68} - 3 \right) = 3,42 \Big|_{\alpha^{-1}=7\text{\AA}} ; 4,15 \Big|_{\alpha^{-1}=5\text{\AA}}$$

für $f = 0,001$ erhält man allerdings:

$$\frac{M_4}{M_2} = 53,8 \quad \text{mit } \alpha^{-1} = 5\text{\AA} (\text{Si})$$

$$= 40,1 \quad \text{mit } \alpha^{-1} = 7\text{\AA} (\text{Ge})$$

ANHANG C

Statistische Theorie für ein verdünntes dipolares System
(Anderson /35/)

Die Resonanzfrequenz ω ist eine Funktion der Orte $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ und der Orientierung $\mathcal{K}_i$ der Spins. Wir nehmen an, daß in einem verdünnten System die Orientierungen der Spins unabhängig voneinander sind:

$$\omega(\vec{r}_i, \mathcal{K}_i) \sim \sum_i \vec{r}_i \mathcal{K}_i$$

Die Koppelung der Spins ist gegeben durch

$$\omega(\vec{r}_i, \mathcal{K}_i) = \mathcal{K}_i \frac{3}{4} \frac{\mu_B^2}{r_i^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_i)$$

falls die Orientierung des betrachteten Spins +1 ist. Um die Abhängigkeit auf eine Variable $\vec{r}_i$ zu reduzieren, erlauben wir, daß die $\vec{r}_i$ auch negativ werden können und verdoppeln dafür das Volumen des Raumes in dem die Position jedes Spins random gewählt werden kann.

Somit wird $\omega(\vec{r}, \mathcal{K}) \rightarrow \omega(\vec{r})$.

Die Intensität der Absorptionskurve $\mathcal{J}(\omega) d\omega$ ist proportional dem Volumen des 3N dimensionalen Phasenraum wobei folgende Bedingung erfüllt ist.

$$\omega \leq \omega(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \omega(\vec{r}_1) + \dots + \omega(\vec{r}_N) \leq \omega + d\omega \quad (C1)$$

$$\mathcal{J}(\omega) = \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{E(\omega) d\omega} d\tau_1, \dots, d\tau_N \quad (C2)$$

wobei $\mathcal{V} = (2V)^N$ das Gesamtvolumen des Phasenraumes ist. V bedeutet

das Volumen der Probe, und $E(\omega)d\omega$ ist das Gebiet im Phasenraum für welches (C1) gültig ist.

(C2) läßt sich als ein Integral über den gesamten Phasenraum schreiben:

$$J(\omega) d\omega = \frac{d\omega}{V} \int_V [\omega - \omega(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)] d\tau_1, \dots, d\tau_N \quad (C3)$$

und mit der Beziehung $f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{itx} dt$ folgt

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt \left[\frac{1}{2V} \int_{2V} e^{-itB} d\tau \right]^N \quad (C4)$$

mit

$$B = \frac{3}{4} \frac{g^2 \mu_0^2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad \text{und} \quad \int_{2V} = 2\pi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_{-\infty}^{\infty} e^{-itB} r^2 dr \quad (C5)$$

Wenn N und V gegen unendlich gehen, der Quotient $n = \frac{N}{V}$ jedoch endlich bleibt, so kann das Integral umgeschrieben werden.

$$\frac{1}{2V} \int_{2V} e^{-itB} d\tau = 1 - \frac{1}{2V} \int_{2V} (1 - e^{-itB}) d\tau \quad (C6)$$

$$= 1 - \frac{n}{2N} \int_{2V} (1 - e^{-itB}) d\tau \quad (C7)$$

Ist nun

$$A = \lim_{V \rightarrow \infty} \int_{2V} (1 - e^{-itB}) d\tau = \lambda |t| \quad (C8)$$

so folgt für $J(\omega)$

$$f(\omega) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \left[1 - \frac{n\lambda|t|}{2N} \right]^N dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} e^{-\frac{1}{2}n\lambda|t|} dt \quad (C9)$$

Dies ist aber eine Lorentzkurve mit Breite $\frac{1}{2} n\lambda$

Um λ zu bestimmen müssen wir A berechnen.

$$A = 2\pi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_{-\infty}^{\infty} r^2 dr \left[1 - e^{-\frac{it}{r_0} \frac{3}{4} g^2 \mu_0^2 (3\cos\theta - 1)} \right] \quad (C10)$$

Mit der Substitution $\frac{3}{4} t g^2 \mu_0^2 (3\cos\theta - 1) = b; x = \frac{1}{r}$, folgt

$$A = 2\pi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_{-\infty}^{\infty} r^2 dr (1 - e^{-\frac{ib}{r^3}}) \quad (C11)$$

$$= 2\pi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \left(-\frac{1}{3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 - e^{-ibx}}{x^2} dx \right); \quad (C12)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 - e^{-ibx}}{x^2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 - (\cos bx - i \sin bx)}{x^2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 - \cos \frac{2bx}{2} + i \sin \frac{2bx}{2}}{x^2} dx + i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin bx}{x^2} dx \quad (C13)$$

mit $x' = \frac{bx}{2}$ folgt

$$= |b| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x'}{x'^2} dx' = \pi \cdot |b| \quad (C14)$$

Somit wird A

$$A = 2\pi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \cdot \frac{\pi |b|}{3} = \frac{\pi^2}{2} g^2 \mu_0^2 \frac{8}{3\sqrt{3}} |t| = \lambda |t| \quad (C15)$$

Wir erhalten also für die Breite der Lorentzkurve

$$\Delta_L = \frac{1}{2} n \cdot \lambda = \frac{2\pi^2}{3\sqrt{3}} g^2 \mu_0^2 \cdot n = 3,8 \cdot g^2 \mu_0^2 \cdot n \quad (C16)$$

In analoger Weise könnte mit diesem Formalismus auch die ver-

dünnte Hyperfeinlinie berechnet werden. Jedoch muß man dann für die Wellenfunktion den Ansatz $|\psi(r_i)|^2 = Z \cdot \frac{1}{r_i^3}$ machen,

womit

$$\begin{aligned} \omega(r_i) &= \frac{16}{3} \pi \mu_B g \mu_N / \mu_K m_s |m_i| E_i |\psi(r_i)|^2 \quad (C17) \\ &= a \cdot Z \cdot \frac{1}{r_i^3} = B \end{aligned}$$

würde. Allerdings erscheint der Abfall der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi(r_i)|^2 \sim \frac{1}{r_i^3}$ etwas zu schwach.

ANHANG D

Berechnung der Spin-Gitter Relaxationszeit T_1

Nach der Bloch-Wangsness-Redfield Theorie (Slichter p.142) ist die Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 gegeben durch

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{g \mu_B}{h} \right)^2 [k_{xx}(\omega_0) + k_{yy}(\omega_0)] \quad (D1)$$

Wobei die $k_{qq}'(\omega)$ der Realteil der Spektralfunktion $L_{qq}'(\omega)$ sind welche im folgenden berechnet werden. Der Störoperator $\mathcal{H}_1(t)$ sei in unserem Falle von der Form

$$\mathcal{H}_1(t) = \sum_q H_q(t) \cdot K^q \quad (D2)$$

wobei K^q eine Funktion der Spinkoordinaten ist. $H_q(t)$ sei die Summe der internen fluktuierenden Felder

$$H_q(t) = H_q^{dip} + H_q^{hyp} + H_q^J + H_q^{J_0} \quad (D3)$$

$$\rightarrow \mathcal{H}_1(t) = g \mu_B \sum_q H_q(t) \cdot S_q \quad (D4)$$

Wir definieren eine Korrelationsfunktion $G_{mn}(\tau)$ welche uns beschreibt wie $\mathcal{H}_1(t)$ mit $\mathcal{H}_1(t+\tau)$ korreliert ist.

$$G_{mn}(\tau) = \overline{\langle m | \mathcal{H}_1(t) | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_1(t+\tau) | m \rangle} \quad (D5)$$

$$= g^2 / \mu_0^2 \sum_{q, q'} \langle m | S_q | n \rangle \langle n | S_{q'} | m \rangle \cdot \overline{H_q(t) H_{q'}(t+\tau)}$$

Wenn die einzelnen Komponenten unabhängig voneinander fluktuieren z.B. $H_x(t) \neq H_y(t)$. so erhalten wir nur Beiträge für $q = q'$
Die spektrale Dichtefunktion dieser Wechselwirkung ist definiert durch

$$L_{qq} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \overline{H_q(t) H_q(t+\tau)} e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (D6)$$

Da $\overline{H_q(t) H_q(t+\tau)}$ eine reelle gerade Funktion von τ ist, lassen sich Real- und Imaginärteil von L_{qq} definieren:

$$\text{Re } L_{qq}(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{H_q(t) H_q(t+\tau)} \cos \omega\tau d\tau \equiv k_{qq} \quad (D7)$$

$$\text{Im } L_{qq}(\omega) = - \int_{-\infty}^{\infty} \overline{H_q(t) H_q(t+\tau)} \sin \omega\tau d\tau \quad (D8)$$

$$\rightarrow k_{qq} = \text{Re} \left\{ \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{H_q(t) H_q(t+\tau)} e^{-i\omega\tau} d\tau \right\} \quad (D9)$$

Die internen Felder fluktuieren random und wir können daher eine einfache exponentielle Korrelationsfunktion annehmen, die für alle Komponenten gleich sei:

$$\overline{H_q(t) H_q(t+\tau)} = \overline{H_q^2} e^{-|\tau|/\tau_0} \quad (D10)$$

$$k_{qq} = \text{Re} \left\{ \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{H_q^2} e^{-|\tau|/\tau_0} e^{-i\omega\tau} d\tau \right\} \quad (D11)$$

$$= \text{Re} \left\{ \frac{1}{2} \overline{H_q^2} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(-\frac{i}{\tau_0} - i\omega)\tau} d\tau + \int_0^{\infty} e^{(\frac{i}{\tau_0} - i\omega)\tau} d\tau \right) \right\} \quad (D12)$$

$$= \text{Re} \left\{ \frac{1}{2} \overline{H_q^2} \left(\frac{1}{\tau_0^{-1} + i\omega} + \frac{1}{\tau_0^{-1} - i\omega} \right) \right\} = \overline{H_q^2} \frac{\tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad (D13)$$

$$k_{qq}(\omega) = \overline{H_q^2} \frac{\tau_0}{\omega^2 + \tau_0^{-2}} \quad (D14)$$

Wir müssen nun unterscheiden zwischen den lokalen und den nicht lokalen Beiträgen zur Spin-Gitter Relaxation. Für die lokalen Beiträge wie dipolare und Hyperfein-Felder sowie die g-Faktor Verschiebung ist die Energiedifferenz von Anfangs- und Endzustand $\omega = \omega_0 = \frac{g\mu_0}{h} H_0$. Bei dem nichtlokalen Spin-Orbit Feld ist die Energiedifferenz Δ der Orte i und j meist größer als die Zeeman Aufspaltung ω_0 . Wir erhalten also für die lokalen Beiträge

$$k_{qq}^l(\omega_0) = \overline{(H_q^l)^2} \frac{\tau_0}{\omega_0^2 + \tau_0^{-2}} \quad (D15)$$

während der nicht lokale Spin-Orbit Beitrag

$$k_{qq}(\omega_0) = \overline{(H_q^{j_0})^2} \frac{\tau_0}{\Delta^2 + \tau_0^{-2}} = \frac{\overline{(H_q^{j_0})^2}}{\Delta^2} \cdot \tau_0 = \overline{\gamma^2} \cdot \tau_0 \quad (D16)$$

liefert. Hierbei wurde berücksichtigt, daß im allgemeinen $\Delta > \tau_0^{-1}$ ist. Somit wird also

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{g\mu_0}{h} \right)^2 \left[\frac{\overline{H_x^2} + \overline{H_y^2}}{\omega_0^2 + \tau_0^{-2}} + \overline{\gamma^2} \right] \cdot \tau_0 \quad (D17)$$

ANHANG E

Die Berechnung des "g-Faktors"

Der Hamiltonoperator des Systems sei

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \quad (E1)$$

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + V_0 + V_1 \quad (E2)$$

$$\mathcal{H}_1 = 2\mu_B \vec{H} \cdot \vec{S} + \mu_B \vec{H} \cdot \vec{L} + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (E3)$$

Für den Fall, daß das Kristallfeld V_1 wesentlich größer ist als die Spin-Orbit Kopplung, so läßt sich der Einfluß von $\mu_B \vec{H} \cdot \vec{L}$ und $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ auf die Energiewerte in Störungsrechnung durchführen. Dazu soll zunächst die Wirkung von $\mu_B \vec{H} \cdot \vec{L}$ auf die exakten Eigenfunktionen ψ_{nm}^0 des Systems betrachtet werden.

$$\psi_{nm}^0 = n \cdot f(r) \cdot \eta_m ; n=x,y,z \quad (E4)$$

$f(r)$ ist der Radialteil der Wellenfunktion und η_m der Spinanteil. Anschließend werden die korrigierten Eigenfunktionen ψ_{nm} zur Berechnung der Matrixelemente

$$\langle \psi_{nm'} | \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | \psi_{nm} \rangle$$

benutzt.

$$\psi_{xnm} = \psi_{xnm}^0 + \sum_{m'} \sum_n \frac{\langle nm' | \mu_B \vec{H} \cdot \vec{L} | xnm \rangle}{E_x - E_n} \psi_{nm'}^0 \quad (E5)$$

Da $\mu_B \vec{H} \cdot \vec{L}$ nicht vom Spin abhängt gibt es nur Beiträge für $m=m'$.

$$\psi_{xnm} = \psi_{xnm}^0 + \sum_q \sum_n \frac{\langle n | L_q | x \rangle}{E_x - E_n} \mu_B H_q \psi_{nm}^0 =: \psi_{xnm}^0 + \tilde{\psi}_{xnm} \quad (E6)$$

Wir berechnen nun die gesuchten Matrixelemente $\langle \chi_{m'} | \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | \chi_m \rangle$.

$$\langle \varphi_{\chi m'} | \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | \varphi_{\chi m} \rangle = \quad (E7)$$

$$\langle \varphi_{\chi m}^0 | \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | \varphi_{\chi m}^0 \rangle + \langle \varphi_{\chi m}^0 | \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | \varphi_{\chi m} \rangle + \langle \varphi_{\chi m'} | \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | \varphi_{\chi m}^0 \rangle + \langle \varphi_{\chi m'} | \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | \varphi_{\chi m} \rangle$$

Wegen "Quenching of the Orbital Momentum" verschwinden der erste und der vierte Summand. Es bleibt

$$\langle \varphi_{\chi m'} | \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | \varphi_{\chi m} \rangle = \quad (E8)$$

$$\mu_B \lambda \sum_{f, f'} \sum_n H_f \langle m' | S_{f'} | m \rangle \left[\frac{\langle \chi | L_f | \chi \rangle \langle m | L_{f'} | m \rangle}{E_x - E_n} + \frac{\langle \chi | L_{f'} | \chi \rangle \langle m | L_f | m \rangle}{E_x - E_n} \right]$$

Die Berechnung der Matrixelemente in Bezug auf den Grundzustand ist equivalent zu der Definition eines effektiven Hamiltonoperators anstelle von $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ und $\mu_B \vec{H} \cdot \vec{L}$.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}} &= \mu_B \sum_{f, f'} S_{f'} H_{f'} \lambda \sum_n \frac{\langle \chi | L_f | \chi \rangle \langle m | L_{f'} | m \rangle + \langle \chi | L_{f'} | \chi \rangle \langle m | L_f | m \rangle}{E_x - E_n} \\ &= \mu_B \sum_{f, f'} S_{f'} a_{ff'} H_{f'} \end{aligned} \quad (E9)$$

Bei der Berechnung von $a_{ff'}$, gibt es nur Beiträge von

$$\langle \chi | L_z | \chi \rangle \langle m | L_z | m \rangle \text{ und } \langle \chi | L_y | \chi \rangle \langle m | L_y | m \rangle$$

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = 2 \left[\frac{\lambda}{E_x - E_z} S_y H_y + \frac{\lambda}{E_x - E_y} S_z H_z \right] \quad (E10)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{\text{eff}} = 2\mu_B S_x H_x + 2\mu_B \left(1 - \frac{\lambda}{E_x - E_z}\right) S_y H_y + 2\mu_B \left(1 - \frac{\lambda}{E_x - E_y}\right) S_z H_z \\ &= \mu_B (g_{xx} S_x H_x + g_{yy} S_y H_y + g_{zz} S_z H_z) \end{aligned} \quad (E11)$$

$$\mathcal{H}_1 = \mu_B \cdot \vec{S} \cdot \hat{g} \cdot \vec{H} \quad (E12)$$

Damit wird das effektive Magnetfeld $\vec{H}_{eff}$

$$\vec{H}_{eff} = \frac{\vec{H} \cdot \hat{g}}{2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} H_x g_{xx} \\ H_y g_{yy} \\ H_z g_{zz} \end{pmatrix} \quad (E13)$$

Die Resonanz erfolgt daher nun bei

$$\hbar \omega_0 = 2 \mu_B H_{eff} \quad (E14)$$

$$= \mu_B \left(H_x^2 g_{xx}^2 + H_y^2 g_{yy}^2 + H_z^2 g_{zz}^2 \right)^{1/2} \quad (E15)$$

$$= \mu_B H \cdot \left(g_{xx}^2 \cdot \cos^2(\vec{H}, \vec{x}) + g_{yy}^2 \cdot \cos^2(\vec{H}, \vec{y}) + g_{zz}^2 \cdot \cos^2(\vec{H}, \vec{z}) \right)^{1/2}$$

$$= g \cdot \mu_B \cdot H \quad (E16)$$

Der "g-Faktor" ist also durch die Wurzel

$$g = \left(g_{xx}^2 \alpha_1^2 + g_{yy}^2 \alpha_2^2 + g_{zz}^2 \alpha^2 \right)^{1/2} \quad \text{definiert.}$$

Die Verkleinerung des g-Faktors bei der Zugabe von Sauerstoff in amorphem Germanium und die damit verbundene Verschmälerung der Linienbreite /10/ ist unserer Meinung nach auf die Vergrößerung der Gapenergie E_g zurückzuführen.

$$g = \lambda \cdot \frac{\langle i | L | v \rangle \langle v | L | i \rangle}{E_g} \quad (E17)$$

Die Spin-Orbit Wechselwirkung selbst sollte dabei nicht wesentlich verringert werden.

ANHANG F

Berechnung der nicht lokalen Spin-Orbit Wechselwirkung.

Wir hatten im Kap. VI angenommen, daß wir eine Größe χ_{ij}^2 definieren konnten:

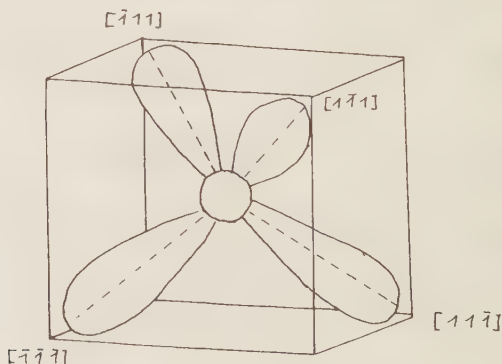
$$\chi_{ij}^2 = \sigma_{ij}^{0 \rightarrow \uparrow} e^{-2\alpha R_{ij} + \Delta_{ij}/k_T} \cdot \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{n_0, n_1} \left| W_{i\uparrow \rightarrow n_1 \rightarrow j\downarrow} + W_{i\uparrow \rightarrow n_0 \rightarrow j\downarrow} \right|^2 \delta(E_i^{n_1} - E_j^{n_0}) \quad (F1)$$

wobei $W_{i\uparrow \rightarrow n_1 \rightarrow j\downarrow} = \langle j\downarrow, n_1 | \mathcal{H}_{so} | i\uparrow, n_1 \rangle \frac{1}{q} \langle i\uparrow, n_1 | \mathcal{H}_{ep} | i\uparrow, n_0 \rangle$

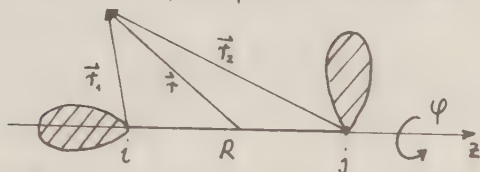
Unter der Annahme eines kugelsymmetrischen Potentials ist das erste Matrixelement:

$$\langle \psi_j \downarrow | \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | \psi_i \uparrow \rangle = \lambda \langle \psi_j | \vec{L} | \psi_i \rangle \langle \downarrow | \vec{S} | \uparrow \rangle \quad (F2)$$

Wegen "quenching of the orbital moment" gibt es kein Matrixelement der Form $\langle i | \vec{L} | i \rangle$. Für die Wellenfunktionen ψ_i u. ψ_j wählen wir "dangling bonds", also Linearkombinationen von Atomorbitalen.



Wir benutzen elliptische Koordinaten.



$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}$$

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{R} \quad (F3)$$

$$x = \frac{R}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \cos \varphi$$

$$y = \frac{R}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \sin \varphi \quad ; \quad z = \frac{R}{2} \xi \eta \quad (F4)$$

$$dx dy dz = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \quad (F5)$$

Die Atomfunktionen seien:

$$|S\rangle = e^{-\alpha r} \cdot Y_{00} =: |00\rangle$$

$$|p_x\rangle = 2^{-1/2} [r \cdot e^{-\alpha r} (Y_{11} - Y_{1\bar{1}})] =: |11 - 1\bar{1}\rangle \quad (F6)$$

$$|p_y\rangle = 2^{-1/2} [r \cdot e^{-\alpha r} (Y_{11} + Y_{1\bar{1}})] =: |11 + 1\bar{1}\rangle$$

$$|p_z\rangle = r \cdot e^{-\alpha r} \cdot Y_{10} =: |10\rangle$$

Wobei $Y_{00} = (4\pi)^{-1/2}$; $Y_{10} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{z}{r}$

$$Y_{11} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{x+iy}{r} ; \quad Y_{1\bar{1}} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{x-iy}{r} \quad (F7)$$

Mit $r_1 = \xi R - r_2$, $r_1 = \eta R + r_2$ und $r_2 = \xi R - r_1$, $r_2 = -\eta R + r_1$ folgt

$$r_1 = \frac{R}{2} (\xi + \eta) \quad \text{und} \quad r_2 = \frac{R}{2} (\xi - \eta)$$

Somit läßt sich das Integral $\langle \psi_i | \vec{L} | \psi_j \rangle$ berechnen.

$$\langle \psi_i | \vec{L} | \psi_j \rangle = \langle (00 | - (11-1\bar{1}) - (11+1\bar{1}) - (10 | \vec{L} | 00) - (11-1\bar{1}) - (11+1\bar{1}) - | 10 \rangle \rangle \quad (F8)$$

Wir wollen nur $L_+ = L_x + iL_y$ wegen $\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(L^+S^- + L^-S^+) + L_zS_z$ betrachten.

$$\langle \psi_i | L_+ | \psi_j \rangle = \langle (10 | L_+ | - (11-1\bar{1}) - (11+1\bar{1}) \rangle + \langle - (11-1\bar{1} | L_+ | 10 \rangle + \langle - (11+1\bar{1} | L_+ | 10 \rangle \quad (F9)$$

Wir berechnen nun die einzelnen Summanden:

$$\langle 10 | L_+ | 1\bar{1} \rangle = \langle r_1 e^{-\alpha r_1} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{z}{r_1} | \frac{1}{\hbar} \sqrt{2} r_2 e^{-\alpha r_2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{z}{r_2} \rangle \quad (F10)$$

$$= \frac{3}{4\pi} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2} \int_V r_1 r_2 e^{-(\alpha r_1 + r_2)} \frac{z^2}{r_1 r_2} d\tau \quad (F11)$$

$$= \frac{3}{4\pi} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2} \left(\frac{R}{2}\right)^3 \iiint e^{-\alpha R \xi} \left(\frac{R}{2} \xi \eta - \frac{R}{2}\right) \left(\frac{R}{2} \xi \eta + \frac{R}{2}\right) (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi$$

$$= \frac{3}{2} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2} \left(\frac{R}{2}\right)^5 \int_{-1}^1 \int_0^1 e^{-\alpha R \xi} (\xi^4 \eta^2 - \xi^2 \eta^4 - \xi^2 + \eta^2) d\xi d\eta$$

$$= \frac{3}{2} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2} \left(\frac{R}{2}\right)^5 \int_0^1 e^{-\alpha R \xi} \left(\frac{2}{3} \xi^4 - \frac{12}{5} \xi^2 + \frac{2}{3}\right) d\xi$$

$$= \frac{3}{4} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2} \frac{e^{-\alpha R}}{\alpha^5} \left(-\frac{1}{15} (\alpha R)^4 - \frac{2}{15} (\alpha R)^3 + \frac{1}{5} (\alpha R)^2 + \alpha R + 1\right) \quad (F12)$$

Mit der Normierung $\frac{4}{3} \alpha^5$ folgt

$$\langle 10 | L_+ | 1\bar{1} \rangle = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2} e^{-\alpha R} \left(-\frac{1}{15} (\alpha R)^4 - \frac{2}{15} (\alpha R)^3 + \frac{1}{5} (\alpha R)^2 + \alpha R + 1\right) \quad (F13)$$

Als nächstes Matrixelement wird $\langle 11 | L_+ | 10 \rangle$ berechnet:

$$\langle 11 | L_+ | 10 \rangle = \langle r_1 e^{-\alpha r_1} \frac{x+iy}{r_1} | \frac{1}{\hbar} \sqrt{2} e^{-\alpha r_2} \frac{x+iy}{r_2} \rangle \cdot \frac{3}{8\pi} \quad (F14)$$

$$\begin{aligned}
 &= \hbar \sqrt{2} \frac{3}{8\pi} \int_V r_1 r_2 e^{-\alpha(r_1+r_2)} \frac{(x-iy)(x+iy)}{r_1 \cdot r_2} d\tau \\
 &= \hbar \sqrt{2} \frac{3}{8\pi} \left(\frac{R}{2}\right)^3 \iiint_{0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow \infty}^{2\pi, 1 \rightarrow \infty} e^{-\alpha R \xi} \left(\frac{R}{2}\right)^2 (\xi^2-1)(1-\eta^2)(\xi^2-\eta^2) d\xi d\eta d\varphi \\
 &= \hbar \sqrt{2} \cdot 3 \cdot \left(\frac{R}{2}\right)^5 \int_1^\infty e^{-\alpha R \xi} \left(\frac{1}{3} \xi^4 - \frac{2}{5} \xi^2 + \frac{1}{15}\right) d\xi \\
 &= \hbar \sqrt{2} \frac{3}{4} \frac{1}{\alpha^5} e^{-\alpha R} \left(\frac{1}{15} (\alpha R)^3 + \frac{2}{5} (\alpha R)^2 + \alpha R + 1 \right) (F15)
 \end{aligned}$$

mit der Normierung $\frac{4}{3} \alpha^5$ folgt

$$\langle 11 | L_{t_2} | 10 \rangle = \hbar \sqrt{2} e^{-\alpha R} \left(\frac{1}{15} (\alpha R)^3 + \frac{2}{5} (\alpha R)^2 + \alpha R + 1 \right) (F16)$$

Die dangleing bonds können alle möglichen Orientierungen relativ zueinander haben. Daher interessiert uns die Mittelung über alle Richtungen.

$$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \iint |\langle \ell, m | L_1^+ S_1^- + L_2^+ S_2^- | \ell', m' \rangle|^2 d\hat{\Omega} d\hat{\Omega}' \quad (F17)$$

Overhof /36/ hat gezeigt, daß die Mittelung über alle Winkel gleich dem Mittelwert über alle möglichen Matrixelemente zwischen den Kugelfunktionen $Y_{\ell, m}$ ist.

$$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \iint |\langle \ell, m | L_1^+ S_1^- + L_2^+ S_2^- | \ell', m' \rangle|^2 d\hat{\Omega} d\hat{\Omega}' = \frac{1}{16} \sum_{\ell, m} \sum_{\ell', m'} |M_{\ell, m, \ell', m'}|^2 \quad (F18)$$

Es existieren in unserem Fall 16 Matrixelemente von denen sechs ungleich Null sind.

$$\begin{aligned} M_1 &= \langle 00 | L_2^+ | 1\bar{1} \rangle \quad ; \quad M_2 = \langle 10 | L_2^+ | 1\bar{1} \rangle \\ M_3 &= \langle 11 | L_2^+ | 10 \rangle \quad ; \quad M_4 = \langle L_1^- 11 | 00 \rangle \quad (F19) \\ M_5 &= \langle L_1^- 11 | 10 \rangle \quad ; \quad M_6 = \langle L_1^- 10 | 1\bar{1} \rangle \end{aligned}$$

Es würden alle Matrixelemente berechnet und es zeigte sich, daß M_2 u. M_5 den größten Beitrag liefern.

$$\begin{aligned} M_1 &= \left(\frac{1}{6} (\alpha R)^3 + \frac{1}{2} (\alpha R)^2 + \frac{1}{2} \alpha R \right) e^{-\alpha R} \cdot \hbar \sqrt{2} \\ M_2 &= M_5 = \left(-\frac{1}{15} (\alpha R)^4 - \frac{2}{15} (\alpha R)^3 + \frac{1}{5} (\alpha R)^2 + \alpha R + 1 \right) e^{-\alpha R} \cdot \hbar \sqrt{2} \\ M_3 &= M_6 = \left(\frac{1}{15} (\alpha R)^3 + \frac{2}{15} (\alpha R)^2 + \alpha R + 1 \right) e^{-\alpha R} \cdot \hbar \sqrt{2} \\ M_4 &= \left(-\frac{1}{6} (\alpha R)^3 + \frac{1}{2} (\alpha R)^2 + \frac{1}{2} \alpha R \right) e^{-\alpha R} \cdot \hbar \sqrt{2} \end{aligned} \quad (F20)$$

damit erhalten wir für $\alpha R \gg 1$:

$$\begin{aligned} \iint |\langle l, m | L_1^+ S_1^- + L_2^+ S_2^- | l', m' \rangle|^2 d\hat{\Omega} d\hat{\Omega}' &= \frac{2}{16} e^{-2\alpha R} \cdot \left(\frac{1}{15} \right)^2 \cdot (\alpha R)^8 \\ &= \frac{1}{1800} \cdot (\alpha R)^8 \cdot e^{-2\alpha R} \quad (F21) \end{aligned}$$

Wir erhalten also für $\bar{\gamma}_{ij}^2$:

$$\begin{aligned} \bar{\gamma}_{ij}^2 &= \sigma_{ij}^{-1} e^{2\alpha R_{ij} + \Delta_{ij}/kT} \cdot \frac{2\pi}{\hbar n_i n_j} \sum_i \left| \langle i | \chi_{ep} | i \rangle \right|^2 \cdot \left(\frac{\lambda}{\Delta_{ij}} \right)^2 \cdot e^{-2\alpha R_{ij}} \cdot A^2 \cdot \delta(E_i^{n_0} - E_j^{n_1}) \\ \rightarrow \bar{\gamma}_{ij}^2 &= \frac{0,12 \cdot \lambda^2 \cdot R^2 \cdot 4\pi \epsilon \epsilon_0}{e^{\frac{1}{2}}} \quad (F22) \end{aligned}$$

mit $R \approx 30 \text{ \AA}$ erhalten wir für $\overline{\chi_{ij}^2} \sim 10^{-3}$ bis 10^{-2} .

Mein Dank gilt Herrn Professor Dr. O. Madelung, der diese Arbeit ermöglichte und ihren Fortgang mit Interesse verfolgte. Für ständige Diskussionsbereitschaft und hilfreiche Unterstützung bin ich Herrn Dozent Dr. B. Movaghar zu Dank verpflichtet. Ferner möchte ich Herrn Professor Dr. J. Stuke, Herrn U. Voget-Grote und Herrn Professor Dr. H. Overhof, der auch sein Programm zur Berechnung der Absorptionslinie zur Verfügung stellte, für kritische Beiträge und zahlreiche anregende Diskussionen danken.

X LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ M.H. Brodsky, R.S. Title, Phys. Rev. Lett., 23, 581, (1969)
- /2/ Z.Z. Ditina, L.P. Strakhov, H.H. Helms, Sov. Phys. Semic.2,
Nr. 8, 1006, (1969)
- /3/ S. Luby, Thin Solid Films, 8, 333, (1971)
- /4/ S.C. Agarwal, Phys. Rev. B, 7, Nr. 2, 685, (1973)
- /5/ T. Arizumi, A. Yoshida, K. Saji, Proceedings of the 5th
Intern. Conf. on Amorph. and Liquid Semic. Edit. J. Stuke,
W. Brenig, Garmisch-P., (1973), p.1065
- /6/ G.A.N. Connell, J.R. Pawlik, Phys. Rev. B 13, 787 (1976)
- /7/ U. Voget-Grote, J. Stuke, H. Wagner, Proc. Int. Conf. Struc.
and Excit. of Amorph. Sol., Williamsburg 1976, AIP, New
York 1976, p.91
- /8/ M.H. Brodsky, R.S. Title, ibid. p.97
- /9/ P.A. Thomas, D. Kaplan, ibid. p.85
- /10/ L. Kubler, G. Gewinner, J.J. Koulmann, A. Jaéglé, Phys.
stat. sol. b, 78, 149 (1976) (1977)
- /11/ M. Kumeda, Y. Jinno, T. Shimizu, Phys. stat. sol.b, 81, K71,
- /12/ N. Kishimoto, K. Morigaki, K. Murakami, A. Shimizu, A.
Hiraki, preprint(1976)
- /13/ J.C. Knights, D.K. Biegelsen, J. Solomon, preprint (1977)
- /14/ U. Voget-Grote, noch nicht veröffentlicht
- /15/ J.R. Pawlik, G.A.N. Connell, D. Prober, preprint: Januar
(1976)
- /16/ B. Movaghar, L. Schweitzer, Phys. stat. sol.b, 80, 491
(1977)
- /17/ A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford
University Press (1961)
- /18/ L.M. Roth, Phys. Rev. 118, Nr.6, 1534 (1960)
- /19/ H. Hasegawa, Phys. Rev, 118, Nr.6, 1523 (1960)
- /20/ A. Honig, E. Stupp, Phys. Rev. 117, Nr.1, 69 (1960)
- /21/ R. Orbach, Proc. Roy. Soc. Ser.A, 264, 458 (1961)
- /22/ M. Pollak, J. Nou-Cryst.Sol. 11, 1, (1972)
- /23/ D. Emin, Phys. Rev. Lett. 32, 303 (1974)
- /24/ D.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Harper
and Row (1963)

- /25/ N.F. Mott, E.A. Davis, Electr. Processes in Non-Cryst. Materials, Clarendon Press (1971)
- /26/ M. Abkowitz, P.G. LeComber, W.E. Spear, Comm. on Physics 1, 175 (1976)
- /27/ S. Nagel, Marburg 1977, unveröffentlicht
- /28/ G.D. Watkins, Point Defects in Solids, Vol.2, p.333, Grawford and Slifkin ed. (1975)
- /29/ W. Jung, G.S. Newell, Phys. Rev. 132, 648, (1963)
- /30/ N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, Phys. Rev. 73, 679 (1948)
- /31/ P.W. Anderson, P.R. Weiss, Rev. Mod. Phys. 25, 269, (1953)
- /32/ P.W. Anderson, J. Phys. Soc. Japan, 9, 316, (1954)
- /33/ T. Morriya, Phys. Rev. 120, 91, (1960)
- /34/ H.J. Zeiger, G.W. Pratt, Magnetic Interactions in Solids Clarendon Press, Oxford, (1973)
- /35/ P.W. Anderson, D.R. Acad. Sci. 82, 342, (1951)
- /36/ H. Overhof, private Mitteilungen, Marburg (1977)
- /37/ B. Wyluda, Phys. Chem. Solids 23, 63, (1962)

LEBENS LAUF

07.01.1949	geb. in Bad Orb, Kreis Gelnhausen, Hessen
1955	Einschulung Volksschule Bad Orb
1959	Realschule Bad Orb
1962	Freiherr-v.-Stein Schule Fulda naturw. neuspr. Gymnasium
11.06.1969	Abitur
01.07.1969	Wehrpflichtiger bei der Bundeswehr
30.09.1970	zwecks Aufnahme eines Hochschulstudiums vorzeitig entlassen
WS 70/71	Beginn des Physikstudiums an der Philipps Universität in Marburg
SS 72	Vordiplom
SS 74	Diplom-Fächerprüfung
01.09.1974	Beginn der Diplomarbeit Thema: Zur magnetischen Widerstandsänderung von amorphen Halbleitern
11.09.1975	Diplom
01.10.1975	Beginn der Promotionsarbeit über die magnetische Resonanz und Spinrelaxation in amorphen Halbleitern.

